



# Etude de la dynamique, des sources et de la spéciation des éléments tracés dans le bassin versant de l'orge (Essonne, France)

Pierre Le Pape

## ► To cite this version:

Pierre Le Pape. Etude de la dynamique, des sources et de la spéciation des éléments tracés dans le bassin versant de l'orge (Essonne, France). Sciences de la Terre. Université Paris Sud - Paris XI, 2012. Français. NNT : 2012PA112330 . tel-00806574

**HAL Id: tel-00806574**

**<https://theses.hal.science/tel-00806574>**

Submitted on 2 Apr 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THESE

Présentée pour obtenir le grade de  
**Docteur de l'Université Paris Sud 11**

Ecole doctorale : Modélisation et Instrumentation en Physique,  
Energies, Géosciences et Environnement

## **Etude de la dynamique, des sources et de la spéciation des éléments traces dans le bassin versant de l'Orge (Essonne, France)**

**Pierre Le Pape**

### **Composition du jury :**

<b>Françoise Elbaz-Poulichet</b>	<b>Rapporteur</b>	<b>Chercheur CNRS, Hydrosociences Montpellier</b>
<b>Laurent Michot</b>	<b>Rapporteur</b>	<b>Chercheur CNRS, LEM Nancy</b>
<b>Jean-Marie Mouchel</b>	<b>Examineur</b>	<b>Professeur UPMC, SYSIPHE Paris</b>
<b>Guillaume Morin</b>	<b>Examineur</b>	<b>Chercheur CNRS, IMPMC Paris</b>
<b>Cécile Quantin</b>	<b>Directrice</b>	<b>Professeur UPS11, IDES Orsay</b>
<b>Sophie Ayrault</b>	<b>Directrice</b>	<b>Chercheur CEA, LSCE Gif-Sur-Yvette</b>



**« *The stone that the builder refuse, will always be the head cornerstone* »**

- Corner stone, Soul Rebels (Rasta Revolution, Face B), 1970, The Wailing Wailers –



## REMERCIEMENTS

Je tiens avant tout à remercier l'ensemble des personnes du laboratoire IDES à Orsay et du laboratoire LSCE à Gif pour m'avoir accueilli et m'avoir permis de faire de la recherche dans de bonnes conditions. Je remercie également le programme Piren-Seine pour le soutien financier apporté, et pour la visibilité supplémentaire donnée à ce projet de recherche.

Je remercie en premier lieu Cécile et Sophie, mes directrices de thèse pour m'avoir accordé leur confiance pour ce projet, et pour m'avoir appris comment appréhender le travail de recherche. Ces trois années m'ont permis de mieux me connaître, et c'est bien grâce à vous. En plus, tout s'est très bien passé, et j'espère que nous serons de nouveau amené à interagir à l'avenir. En tout cas, merci de m'avoir consacré une bonne partie de votre temps, de vos connaissances, et de votre vision. J'apprécie votre travail de recherche et votre façon de travailler ainsi que la manière dont vous avez encadré mon travail, ce qui ne devait pas être toujours facile...

Je remercie Françoise Elbaz-Poulichet et Laurent Michot d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit, et d'avoir émis des critiques directes et constructives sur ce travail. Je remercie Guillaume Morin et Jean-Marie Mouchel d'avoir accepté le rôle d'examineur et d'avoir posé des questions pertinentes sur ce travail.

Je tiens à remercier Guillaume Morin pour le partage de ses connaissances en général, et plus particulièrement en ce qui concerne l'EXAFS. Je trouve que nous avons bien travaillé ensemble sur la spéciation du Zn des MES dans la Seine : la découverte des résultats d'EXAFS et l'avancement dans la problématique de l'origine des phases réduites dans la Seine m'a vraiment enthousiasmé voire passionné. L'ouverture de Guillaume sur bon nombre de sujets scientifiques est de plus très agréable et donne des perspectives de réflexion qui aident à prendre du recul.

Je remercie toutes les personnes de l'équipe TCO au laboratoire LSCE avec qui j'ai eu le plaisir de travailler. Je les remercie pour leur aide dans les manipes et pour leur regard sur mes travaux à différentes occasions, que ce soit les réunions d'équipes ou les présentations... Donc merci à (je commence au bout du couloir près de l'escalier de nous autres les doctorants) Irène, Olivier, Mathieu, Christophe, Sophie, Bruno, Louise et Jean-Louis.

De même je remercie toutes les personnes de l'équipe IDReau au laboratoire IDES pour leur implication dans mon projet et leur aide dans mes manipes. Je remercie particulièrement (à partir du fond) Marc, Aurélie, Jean-Luc, Gaël et Delphine.

Je remercie Gaël, avec qui ça faisait bien plaisir de parler musique de temps en temps, et aussi grâce à qui je me suis remis à la course à pied... Maintenant je peux plus m'arrêter ! Merci aussi pour m'avoir bien aidé dans les manipes sur les sulfates et avec l'AA. Enfin bref, fini pour le labo mais j'espère à bientôt dans d'autres circonstances.

Je remercie Marc pour les discussions scientifiques ou non au fond du couloir, quand on était souvent seuls dans le labo ! Je remercie Jean-Luc pour l'aide sur le papier isotopie et pour les conseils lors de mes comités de thèse.

Je remercie Delphine pour les nombreuses discussions scientifiques ; parfois j'avais besoin de parler de nos découvertes, et souvent c'était sur toi que ça tombait. En tout cas merci pour ton avis, soutien et expertise. Et merci pour les manipes que tu as fait sur mes échantillons pour aller encore plus loin avec l'isotopie.

Je remercie Cindy, avec qui j'ai commencé à comprendre ce sujet, et qui m'a bien aidé à vite passer sur le contexte pour me consacrer disons « au fond » du problème ; merci de m'avoir fait confiance pour continuer tes travaux sur le papier du zinc dans la Seine, qui aura fini par sortir !

Je remercie Bruno Lartiges pour avoir suivi le projet par l'intermédiaire des comités de thèse, et m'avoir apporté à ces occasions ses conseils et ses connaissances. Vos papiers avec Jamil et Antoine m'ont bien inspiré.

Je remercie tous les gens avec qui j'ai été amené à bosser sur les manipes : Jaafar Ganbaja (MET), Isabelle Kieffer (FAME-ESRF), Mickael Murphy (DESY), Louise Bordier (ICP-MS), Gael Monvoisin (isotopes des sulfates, AA), Aurélie Noret (Isotopes de l'eau et des sulfates), Vincent Robert (CHNS analyser), Rémy Pichon (MEB-EDX), Serge Miska (DRX), Marion (vite fait pour les IR et TGA). J'espère que j'oublie personne, auquel cas désolé. Je remercie Olivier, pour les discussions à l'occasion et pour m'avoir prêté le Mac de Maia !

Je remercie toutes les personnes à l'université paris sud avec lesquelles j'ai interagi, notamment dans le cadre de l'enseignement en monitorat ; en bref toutes les personnes qui ont aidé à l'organisation. De même au laboratoire IDES et LSCE je remercie tous ceux et celles qui m'ont aidé pour comprendre et organiser ce qui concerne l'administratif, parce que c'est vrai que ça n'est pas trop mon fort...

Je remercie tous les doctorants au LSCE à Gif avec qui j'ai partagé du temps et des discussions : Cécile, Cécile, Flora, Elian, hugo, Pierre, Romain, Romain. Je remercie particulièrement David et Sandra avec qui j'ai aussi partagé de bons moments en dehors du travail.

Je remercie tous les doctorants à IDES avec qui j'ai partagé ces années de thèse : Guillaume, Morgane, Tony, Mélanie, Seb, Antoine, Gwénael, Rémi, Anna, Quentin, Ludovic. Je remercie les ATER en hydro et autres collègues doctorants : Amandine, Senda, Paul et Sterenn, Célestine, Karine et Léonora. Bien sûr je remercie mes co-bureaux actuels avec qui nous avons formé un bon groupe, dommage que nous n'ayons connu cela qu'à la fin (ma fin) : Mélanie, Kate et Gildas...Mais aussi mes co-bureaux d'avant Annasse, Emerick, Yann... Je remercie également en particulier Sylvain Alex et Greg, parce qu'on aura bien rigolé ensemble ! On a aussi bien discuté de nos résultats et de plein d'autres choses.

Je remercie maintenant mon entourage, en commençant par tous les collègues sur Paname qui ont bien participé à mon équilibre au quotidien : Tonio et Alexandra, Raph et Ophélie, Bourbak, Beone, Billy, Manon, Bastos et Céline, Sarah et puis depuis peu le papa-gâteau et Inès, Seb. Merci aux potes d'ailleurs souvent de passage, anciens de Nancy : le Gis, Christelle, Tout pti t'ami, Guigui, Max, Yo. Et bien sûr merci aux potes à l'ancienne de Normandie également souvent de passage : Julio, Bko, Polo, Lusk, Corinne, Chloé, Pauline, Flo et Floflo, Muriel.

Je remercie ma famille pour s'être intéressé à mes activités de recherche et puis pour le reste ; je remercie mes sœurs Claire et Juliette pour être venues à la soutenance, de même que mes parents.

Je remercie tout particulièrement les musiciens de la troupe, le Billy aux guitares, le Bourbak au clavier et le Beone à la percu pour toutes les bonnes vibes. La musique permet de bien se vider la tête. Et je remercie tous les occasionnels de la troupe, notamment le forain et ses percus, le Lusk et son sax, Seb et sa batterie, et les choristes.

Je finis par remercier Marion, pour tout.

## **SOMMAIRE**

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 – Cycles biogéochimiques des éléments traces</b>	<b>5</b>
1. Introduction	6
2. Les sources d'éléments traces en environnement urbain	8
3. Flux de métaux en rivière et partition	11
4. Traçage isotopique des éléments traces en rivière	15
5. Spéciation des éléments traces	16
5.1. Introduction	16
5.2. Spéciation et sources des éléments traces	18
5.3. <i>Paramètres d'influence sur la spéciation solide des éléments traces</i>	19
5.4. <i>Méthodes d'analyse de la spéciation solide des éléments traces</i>	21
<b>Chapitre 2 – Site d'étude, matériels et méthodes</b>	<b>25</b>
<b>1. Site d'étude</b>	<b>26</b>
1.1. Contexte	26
1.1.1. Introduction	26
1.1.2. Caractéristiques du territoire	28
1.2. Eléments de géologie et hydrogéologie	29
1.2.1. Géologie et minéralogie	29
1.2.2. Hydrogéologie	31
1.3. Hydrologie de surface	31
1.3.1. Organisation et caractéristiques de la rivière	31
1.3.2. Assainissement et eaux de surface	32
1.3.3. Hydrodynamique – Régime hydrologique	33
1.4. Choix et description des sites	34



<b>2. Méthodes d’investigation des contaminations aux métaux traces</b>	<b>37</b>
2.1. Echantillonnage	37
2.2. Géochimie des éléments traces	38
2.2.1. Minéralisation des sédiments	38
2.2.2. Détermination des concentrations élémentaires	39
2.2.3. Spéciation par voie indirecte	40
2.3. Analyse en composantes principales	40
2.4. Caractérisation des phases porteuses de métaux : spéciation solide	41
2.4.1. Minéralogie, composition et morphologie des phases porteuses	41
2.4.2. Spéciation quantitative : méthode EXAFS	43
2.5. Caractérisation des phases porteuses de métaux : spéciation solide	45
2.5.1. Les isotopes de <i>la molécule d’eau</i>	45
2.5.2. Les isotopes du soufre	46
2.5.3. Les isotopes du plomb	47
<b>Chapitre 3 – Comportement et partition des éléments traces en fonction de l’urbanisation le long de l’Orge</b>	<b>48</b>
Introduction générale	49
1. Introduction	52
2. Material and methods	53
2.1. Study site: the Orge River catchment	53
2.2. Hydrology	55
2.3. Sampling and sample analysis	56
2.3.1. Sampling	
2.3.2. Solid phase analyses – Bulk Mineralization	56
2.3.3. Analytical procedures	
2.4. Metal partitioning	57
2.5. Principal Component Analysis	58
3. Results	58

3.1.	Elemental concentrations in the dissolved compartment	58
3.2.	SPM composition: mineralogy and elemental concentrations	60
3.3.	TE partition	63
3.4.	PCA results	65
3.4.1.	Dissolved compartment	65
3.4.2.	Particulate compartment	65
4.	Discussion	67
4.1.	TE partition	67
4.2.	Processes controlling TE dynamic	68
4.2.1.	Dissolved compartment	69
4.2.2.	Particulate compartment	69
4.2.3.	Concluding remarks	69
5.	Conclusion	71
<b>Chapitre 4 – Construction d’un indicateur isotopique de la pression anthropique sur les rivières urbaines</b>		<b>77</b>
Introduction générale		78
1.	Introduction	81
2.	Material and methods	82
2.1.	Location	82
2.2.	Samples	84
2.3.	Determination of lead and sulfate concentrations	84
2.4.	Isotopic determination	85
2.4.1.	$\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ determination in water	85
2.4.2.	$\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ determination in dissolved sulfates	85
2.4.3.	$^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$ isotope ratio determination in SPM	85
2.5.	Endmembers for lead and sulfate isotopic signatures	86
2.6.	Electron microscopy and microanalysis	86
2.7.	Establishment of a four-levels contamination indicator	86
3.	Results	87
3.1.	Water isotopes in surface water	87

3.2.	Isotopic signatures of dissolved sulfate in surface water	88
3.3.	Lead enrichment factor and isotopic ratio in suspended matter	90
3.4.	Lead solid speciation	92
3.5.	Coupling $\delta^{34}\text{S}$ and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotopic ratios	93
4.	Discussion	94
4.1.	Sulfate sources	94
4.2.	Lead sources	95
4.3.	Solid speciation of urban lead	96
4.4.	Spatio-temporal variability of sources	97
5.	Conclusion	100
<b>Chapitre 5 – La spéciation du zinc dans la colonne d’eau de l’Orge</b>		106
Introduction générale		107
1.	Introduction	108
2.	Résultats	109
2.1.	Géochimie du zinc et minéralogie des matières en suspension	110
2.2.	Les phases porteuses de zinc en microscopie électronique	111
2.3.	Analyses XAS des échantillons de matières en suspension	115
3.	Discussion	118
3.1.	Géochimie et partition	118
3.2.	Les phases porteuses de zinc en rivière	119
3.3.	Variabilité spatio-temporelle de la spéciation du zinc	120
3.4.	Implications environnementales	122
4.	Conclusion	123
<b>Conclusion et perspectives</b>		127
<b>Références</b>		134
<b>Annexe</b>		149

## **TABLE DES FIGURES**

<b>Figure 1.</b> Classification classique des éléments traces en différentes catégories en fonction de leurs propriétés au sens de Lewis. On distingue ainsi la classe A, la classe B, et les « borderline » cations.	6
<b>Figure 2.</b> <i>Pourcentage total d'éléments mobilisés par ou suite aux activités humaines, en considérant ou non l'effet des activités humaines sur l'érosion et les flux de particules atmosphériques. (Tiré de Sen et Peucker-Ehrenbrink, 2012)</i>	8
<b>Figure 3.</b> <i>Sources d'ETs et processus de transport affectant les métaux traces en milieu urbain (d'après Wong et al., 2006)</i>	9
<b>Figure 4.</b> <i>Exemple de partition d'un métal (ici Cu) dans la colonne d'eau d'une rivière. Illustration des compartiment considérés usuellement dans les études : dissous, colloïdal et particulaire (d'après Weber, 2009)</i>	12
<b>Figure 5.</b> <i>Paramètres d'influence sur la nature et la quantité de matières en suspensions émises jusqu'aux rivières (Owens, 2009).</i>	13
<b>Figure 6.</b> <i>Processus d'échange des métaux entre les différents compartiments dans l'environnement. Lien entre les processus de changement de spéciation, et les implications environnementales potentielles. D'après Brown &amp; Sturchio (2002).</i>	17
<b>Figure 7.</b> <i>Processus d'association d'un élément trace avec une particule à l'interface entre le minéral et la solution aqueuse. (a) Physisorption ; (b) Chemisorption ; (c) Détachement ; (d) Adsorption ou inclusion ; (e) Occlusion ; (f) Attachement ; (g) Hétéro-nucléation ; (h) Complexation organo-minérale ; (i) Complexation aux EPS (extra-polymreric substances) d'un biofilm. D'après Manceau et al. (2002).</i>	18
<b>Figure 8.</b> <i>Exemple de spectre d'absorption des rayons X au seuil <math>L_{III}</math> de l'Uranium. Sont représentées la zone du seuil (XANES), et la zone de l'après seuil (EXAFS). Le schéma (a) représente la mesure XANES, mesurant les symétries entre l'atome et ses plus proche voisin. Le schéma (b) représente la mesure EXAFS, mesurant les interférences entre les ondes émises par l'atome et celles réfléchies par ses plus proches voisins. D'après (<a href="http://www.hzdr.de">http://www.hzdr.de</a>).</i>	23
<b>Figure 9.</b> <i>Carte topographique de la zone du bassin versant de l'Orge, présentant la localisation de l'Orge et de ses principaux affluents (La Rémarde et l'Yvette).</i>	26
<b>Figure 10.</b> <i>Occupation des sols du bassin versant de l'Orge. D'après les documents du SAGE Orge-Yvette (septembre 2005).</i>	27
<b>Figure 11–</b> <i>Population du bassin versant de l'orge dans les limites des communes. Modifié d'après la révision du SAGE version mars 2012 (<a href="http://www.orgeyvette.fr/Pages/Revision/10195_Atlas_Etat%20des%20lieux_partie2.pdf">http://www.orgeyvette.fr/Pages/Revision/10195_Atlas_Etat%20des%20lieux_partie2.pdf</a>)</i>	29
<b>Figure 12.</b> <i>Log lithostratigraphique des formations géologiques du bassin versant de l'Orge. D'après Schneider, 2005.</i>	30
<b>Figure 13.</b> <i>Hydrogramme des débits moyens journaliers aux trois points de mesure du débit décrits précédemment durant les années 2010 et 2011. Saint Chéron se situe en amont, Morsang et Epinay en aval du bassin versant.</i>	34
<b>Figure 14.</b> <i>Localisation des sites de prélèvement en fonction de l'occupation des sols.</i>	36
<b>Figure 15.</b> <i>Dispositif utilisé pour filtrer les matières en suspension contenues dans l'eau prélevée en rivière.</i>	38

## Table des figures

<b>Figure 16.</b> <i>A) spectromètre de masse associé à un plasma inductif d'argon (ICP-MS), B) spectromètre d'absorption atomique.</i>	39
<b>Figure 17.</b> Photographie du diffractomètre à rayons X (Laboratoire IDES) Responsable : Serge Miska.	42
<b>Figure 18.</b> a) microscope électronique à transmission (SCMEM, Nancy) Responsable : Jafaar Ganbaja. b) microscope électronique à balayage (laboratoire IDES, Orsay) Responsable : Rémy Pichon.	43
<b>Figure 19.</b> Global Meteoric Water Line. <i>D'après Rozanski et al., 1993. Localisation des mesures dans les eaux de surfaces connues pour le bassin versant de l'Orge (Schneider, 2005).</i>	46
<b>Figure 20.</b> Location of the Orge River catchment and of the sampling sites with their associated land uses. <i>D for "Dourdan"; C for "St Chéron"; R for "Remarde"; E for "Egly"; L for "Longpont"; V for "Viry"; Y for "Yvette".</i>	54
<b>Figure 21.</b> <i>Orge River hydrograph at "Viry" (from 04/2010 to 04/2011). (Blue line) - 24 hours average flowrate measured at Viry ("V" site) during the hydrological year of sampling and monthly average flowrate. (Grey columns) – Monthly averages flowrate. Numbers (1, 2, 3 and 4) and vertical lines/arrows refer to sampling campaign dates (1 – 03/06/2010; 2 – 27/09/2010; 3 – 31/01/2011; 4 – 28/04/2011) (www.hydro.eaufrance.fr).</i>	55
<b>Figure 22.</b> Concentration for the main major elements in the suspended particulate matter for each sampling campaign. (●) campaign 1: June 2010. (■) Campaign 2: September 2010. (◆) campaign 3: January 2011. (▲) campaign 4: April 2011. <i>D for "Dourdan"; C for "St Chéron"; R for "Remarde"; E for "Egly"; L for "Longpont"; V for "Viry"; Y for "Yvette".</i>	61
<b>Figure 23.</b> Box plots presenting the statistics (Mean and standard deviation) of urban trace metal loads in the suspended particulate matter by sampling site above the four campaigns (n = 4). <i>D for "Dourdan"; C for "St Chéron"; R for "Remarde"; E for "Egly"; L for "Longpont"; V for "Viry"; Y for "Yvette". The box represents the standard deviation and the line represents the mean value per site</i>	62
<b>Figure 24.</b> Metal partition between particulate and dissolved phases for each sampling campaigns, represented for Cu, Zn, Sb, Pb, Cr and Co, and expressed in mg of metal per liter of water.	64
<b>Figure 25.</b> Principal component analysis results for the dissolved compartment. Total variance explained: 60.4%. (A) Biplot representing variable correlations with respect to the first two principal components. (B) Diagram representing the position of observations with respect to the first two principal components. For each sample, the letter represents the sampling site (Fig.1) and the number represents the concerned sampling campaigns. Moreover, the campaign 1, 2 3 and 4 are represented in green, maroon, blue and red, respectively. Samples represented in black are release and sewage samples sampled at the "letter" site and during the "number" campaign. As those samples were not sampled in the river, they were not considered in PCA calculation, but only placed on the diagram through the (F1, F2) basis.	65
<b>Figure 26.</b> Principal component analysis results for the particulate compartment. Total variance explained: 49.1%. (A) Biplot representing variable correlations with respect to the first two principal components. (B) Diagram representing the position of observations with respect to the first two principal components. For each sample, the letter represents the sampling site (Fig.1) and the number represents the concerned sampling campaign. Moreover, the campaign 1, 2 3 and 4 are represented in green, maroon, blue and red, respectively. As the "RDS" sample was not sampled in the river, it was not considered in PCA calculation, but only placed on the diagram through the (F1, F2) basis.	66

## Table des figures

<b>Figure 27.</b> X-ray diffraction patterns of “V” (Viry) SPM samples for campaigns 1, 2, 3 and 4. Ch chlorite, M micas, I illite, Sm smectites, K kaolinites, P undetermined phyllosilicates, Q quartz, C calcite, D dolomite, F <sub>K</sub> K-feldspars, F <sub>Na</sub> Na-feldspars, F <sub>Ca</sub> Ca-feldspars, P, H (H, Py) pyrite-hematite. $\theta$ is the diffraction angle.	72
<b>Figure 28.</b> Geological map of the Orge river catchment with the locations of the sampling sites (from Dolfus et al., 1968, modified).	83
<b>Figure 29.</b> $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ values for the river water, and for undifferentiated runoff and sewer releases for the four 2010/2011 sampling campaigns. GMWL stands for the Global Meteoric Water Line.	88
<b>Figure 30.</b> Concentrations of dissolved sulfate in the Orge River catchment at each sampling site for the four 2010/2011 campaigns and for specific runoff and sewer release samples. Error bars represents the maximum variance according to the standards.	89
<b>Figure 31.</b> (a) $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of dissolved sulfate in the river and release samples for the 2010/2011 sampling campaigns, (b) $\delta^{34}\text{S}$ compared with the inverse of the $\text{SO}_4^{2-}$ concentrations. The red samples represent the “sewer releases”, and the blue samples represent the “runoff releases”. F. represents the Fontainebleau sands endmember which is the main geology of the upstream part of the catchment. G represents the “champigny gypsum” which is the main geological inputs of sulfates in the downstream part of the catchment. The yellow region encompasses the upstream samples, which are under moderate urban influence, while the green region encompasses the downstream samples, which are characterized by a strong urban influence.	90
<b>Figure 32.</b> Lead enrichment factor (EF) with aluminum as a reference (Thevenot et al., 2007) by sampling site and for each sampling campaign performed in (a) 2001 and (b) 2010/2011. Error bars represents the maximum variance according to the standards.	91
<b>Figure 33.</b> Evolution of the lead isotopic ratio $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ of the SPM in the Orge River catchment . (○) Samples from the 2001 sampling campaigns. (●) Samples from the 2010/2011 sampling campaigns. The green area represents mainly upstream samples (D, C, E and R), while the yellow area represents mainly downstream urban samples (L, Y and V). The error bars represent $2\sigma$ . “Nat.” stands for the natural background lead endmember for the Paris region according to Elbaz-Poulichet et al. (1986). “Gas.” stands for the gasoline lead endmember for the Paris region according to Véron et al. (1999). “Urb.” stands for the urban lead endmember according to Ayrault et al. (2012).	92
<b>Figure 34.</b> Lead-bearing particles observed in scanning (backscattered electrons) and transmission (C) electron microscopy and the associated microanalyses. (a) $\text{PbCl}_2$ – Cotunnite. (b) $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ – Pyromorphite. (c) Manganese (oxy)hydroxide carrying traces of zinc and lead (~ 3 % atomic).	93
<b>Figure 35.</b> $^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$ in SPM samples compared with $\delta^{34}\text{S}$ of dissolved sulfate for the 2010/2011 river samples. The yellow area represents the samples moderate anthropogenic influence and the green area the samples under strong anthropogenic influence.	94
<b>Figure 36.</b> Cartography of the urbanization influence on the Orge River for the three recorded 2010/2011 campaigns using the 4-levels isotopic hydrogeochemical indicator. The urbanization density corresponds to the report of land occupation map.	99
<b>Figure 37.</b> Dates and associated flow rates at the “V” site for the 2001 sampling campaigns. Suspended particulate matter accumulated in sediment traps during the periods indicated between the lines.	101

## Table des figures

<b>Figure 38.</b> <i>Dates and associated flow rates at the “V” site for the 2010/2011 sampling campaigns. Suspended particulate matter was sampled on the dates corresponding to the lines.</i>	102
<b>Figure 39.</b> Concentrations totales et concentrations en zinc particulaire (MES) pour les échantillons sélectionnés.(description des sites et des échantillons : chapitre 2)	110
<b>Figure 40.</b> <i>Principales espèces minérales détectées dans les MES de l’Orge au site « V ».</i> Q pour quartz, C pour calcite, F <sub>K</sub> pour feldpath potassique, F <sub>Na</sub> pour feldpath sodique, F <sub>Ca</sub> pour feldpaths calcique, P pour phyllosilicates non différenciés.	111
<b>Figure 41.</b> <i>Micrographies d’oxyhydroxydes mixtes de manganèse et de fer réalisées au MEB (1), au MET (2), (3) avec leurs spectres EDXS associés, et clichés de diffraction. (3) présente les résultats d’une cartographie EDXS, et d’un profil horizontal EDXS réalisée dans la particule.</i>	112
<b>Figure 42.</b> Oxyhydroxydes de fer observés au MET et spectres EDXS associés.	113
<b>Figure 43.</b> Micrographies de diatomées réalisées au MEB et au MET. On observe différentes espèces, de tailles comprises entre 60 et quelques microns.	114
<b>Figure 44.</b> Phases porteuses de zinc accessoires - <i>cartographie EDXS d’une particule de barytine porteuse de zinc (1), et micrographie d’une particule de (Zn<sub>10</sub>Pb)S.(3)Alliage Zn/Cu.</i>	115
<b>Figure 45.</b> Spectres XANES en macro-faisceau au Seuil K du zinc pour les MES prélevées au sites « E » (à gauche) et « V » (à droite). Les références du zinc adsorbé sur la ferrihydrite et de zinc dans l’illite sont intégrés à titre comparatif.	116
<b>Figure 46.</b> Contributions absolues des espèces porteuses de zinc modélisées, et rapportées aux concentrations totales de zinc dans la phase particulaire.	118
<b>Figure 47.</b> <i>Schéma d’interprétation de la dynamique du zinc dans le bassin versant de l’Orge.</i>	124
<b>Figure 48.</b> Spectres EXAFS expérimentaux et modélisées pour les différents échantillons de MES sélectionnés	125
<b>Figure 49.</b> Transformée de Fourier des spectres EXAFS (pour k entre 2 et 11 Å <sup>-1</sup> )expérimentaux et modélisées pour les différents échantillons de MES sélectionnés.	126
<b>Figure 51.</b> Spectres EXAFS expérimentaux et spectres modélisés par combinaison linéaire d’espèces de référence. Répartition du zinc entre diverses phases porteuses dans deux trappes à sédiments relevées dans l’Orge au point de prélèvement « Viry-Chatillon » (« V ») en juillet 2001par Laure Tessier (2003).	130
<b>Figure 52.</b> <i>Micrographies et microanalyses au MEB d’une particule de vivianite et de nanoparticules sphériques de sulfure de zinc agglomérées.</i>	131
<b>Figure 53.</b> Spectres EXAFS expérimentaux et modélisés dans les sédiments des batchs agités et non agités après 60 jours de diagenèse précoce en anoxie. Les proportions dans le calage sont indiquées ainsi que les spectres de référence nécessaires à la modélisation.	132

## **TABLE DES TABLEAUX**

<b>Tableau 1.</b> <i>Tableau récapitulatif des concentrations relevées dans la colonne d'eau de différentes rivières dans le monde dans le compartiment dissous et dans le compartiment particulaire. Ces concentrations illustrent également les différences entre plusieurs contextes de contamination.</i>	15
<b>Tableau 2.</b> Dates des prélèvements et débits associés en rivière aux trois points de mesure disponibles.	33
<b>Table 3.</b> Elemental concentration for trace and major elements in the dissolved compartment ( $< 0.45 \mu\text{m}$ ). The range represents the minimum and maximum values observed for each site in the four sampling campaigns. The average represents the mean value in the four campaigns.	59
<b>Table 4.</b> pH, conductivity and concentration in SPM of water for each sampling site upon the four campaigns. <i>[SPM] is not indicated for "releases" or "sewage" samples as it was close to <math>0 \text{ mg.L}^{-1}</math>. D for "Dourdan"; C for "St Chéron"; R for "Remarde"; E for "Egly"; L for "Longpont"; V for "Viry"; Y for "Yvette".</i>	73
<b>Table 5.</b> Range of concentrations of selected TE in the dissolved phase ( $\mu\text{g/l}$ ) and in the particulate phase (SPM, $\mu\text{g/g}$ ) for this study, for the Seine River, for one of its tributaries (Marne River), and for the Rhone River. The natural background values of the Seine watershed are also presented.	74
<b>Table 6.</b> Proportions of elements in dissolved phase (% of the total content), averaged by site in the four sampling campaigns for selected metals. <i>D for "Dourdan"; C for "St Chéron"; R for "Remarde"; E for "Egly"; L for "Longpont"; V for "Viry"; Y for "Yvette".</i>	75
<b>Table 7.</b> Elemental concentrations for trace and major elements in the particulate compartment (SPM, $>0.45 \mu\text{m}$ ).	76
<b>Table 8.</b> Stable isotopes values ( $\delta^{34}\text{S}$ , $\delta^{18}\text{O}$ [ $\text{SO}_4^{2-}$ ], $\delta^{18}\text{O}$ [ $\text{H}_2\text{O}$ ], $\delta^2\text{H}$ [ $\text{H}_2\text{O}$ ]) measured for the campaign samples, the "releases samples" and the endmember samples. <i>F. sands stands for Fontainebleau sands.</i>	103
<b>Table 9.</b> Lead content, lead enrichment factor and lead isotopic ratio for the 2001 suspended particulate matter (SPM) samples, the 2010/2011 SPM samples, and for the considered endmembers in the study. EF: enrichment factor (see text for calculations).	104
<b>Tableau 10.</b> Récapitulatif des résultats des combinaisons linéaires de spectres EXAFS de référence pour reconstituer les spectres obtenus avec les échantillons. Les contributions pour chaque espèce sont indiquées en % du total. Le R-factor est un indicateur de la qualité du calage. Plus sa valeur est faible et plus le calage est optimisé.	117



# **Introduction générale**

La répartition des populations a évolué depuis une cinquantaine d'années, et le modèle de société, aujourd'hui presque généralisé à l'ensemble de la planète, est basé sur la centralisation des activités. Autrement dit, la création de pôles économiques compétitifs au sens du capital est favorisée, où les centres décisionnaires et les centres d'informations se trouvent à proximité les uns des autres (United Nation Report, 2009). Ainsi, prenant exemple sur les pays dits « développés », l'ensemble des sociétés et des nouvelles puissances dites « émergentes » (BRICS) confirment chaque jour qu'elles se dirigent vers ce système de production et de décisions centralisées, sur lequel s'est construit l'essor des civilisations occidentales. Ce modèle de société débouche sur la création et le développement de pôles urbains, et le processus d'exode rural associé génère des disparités et des déséquilibres territoriaux. Cela peut également entraîner la conversion des espaces ruraux et naturels en espaces urbanisés, afin d'étendre l'influence et les capacités d'accueil des agglomérations. Au sein de ces espaces urbains qui concentrent toujours plus de population, l'accroissement des besoins en énergie et en ressources alimentaires provoquent la transformation des modèles agricoles. L'agriculture intensive est alors privilégiée, ainsi que l'exploitation accrue des gisements de matières premières permettant de produire de l'énergie, ce qui crée une rupture dans l'équilibre des cycles naturels contrôlant l'équilibre des écosystèmes. De plus, au sein des pôles urbains, la forte densité de population dans un espace restreint requiert l'aménagement d'infrastructures spécifiques, dédiées par exemple au logement ou au transport de marchandises. L'ensemble de ces infrastructures nécessite l'emploi de matériaux, qui malgré leur utilité, peuvent engendrer des pollutions.

Parmi les nombreuses problématiques environnementales générées par le développement accru des espaces urbains, on relève la pollution par les éléments traces (ETs). Cette problématique, qui a émergé dans les années 1970 (e.g., Förstner, 1976), constitue encore aujourd'hui un domaine de recherche important dans le domaine des sciences environnementales. En effet, la compréhension des cycles biogéochimiques des ETs représente toujours un enjeu pour limiter et anticiper les effets de la toxicité de ces contaminants sur l'écosystème. Ces éléments traces, encore improprement appelés « métaux lourds », sont utilisés dans l'ensemble des compartiments de l'espace urbain (Norra, 2009). Ils présentent, pour la plupart, une toxicité lorsque qu'un certain seuil d'exposition est dépassé (Luoma & Rainbow, 2008). Leur utilisation est très large : ils sont, par exemple, présents dans les peintures (utilisation historique sous la forme de pigments (Krug et al., 2006)), ou encore sous forme d'impuretés dans la plupart des composés métalliques comme les alliages (Barrett et al., 2011). Outre leur utilisation comme éléments du bâti (plaques de zinc sur les toits, conduites d'eau en cuivre ...), ils servent généralement à la confection des divers composants électroniques, eux-mêmes devenus omniprésents et indispensables de nos jours. De plus, en élargissant à l'ensemble de l'environnement, ces ETs sont très largement présents en agriculture (Nicholson et al., 2003), dans les fertilisants inorganiques (Gimeno-Garcia et al., 1996), dans les boues de station d'épuration (Alloway et Jackson, 1991) épandues sur les champs, ou sous la forme de traces dans les carburants (Landmeyer et al.,

2003), provoquant des rejets atmosphériques (Pacyna, 1986). Ces métaux, issus de divers gisements, sont ramenés en surface par les activités minières et provoquent un enrichissement des sédiments superficiels par rapport au fond géochimique de référence (Agnieszka et al., 2007). De plus, ces composés n'étant pas dégradables, ils se concentrent donc dans certains compartiments de l'écosystème, qui sont à la fois des puits et des sources pour ces contaminants.

Dans les environnements urbains, la rivière est le principal exutoire des eaux de ruissellement. Elle concentre donc les flux de métaux lessivés sur les surfaces urbaines. En effet, dans le contexte de réseaux séparatifs, lors d'un événement pluvieux une partie des eaux ne peut être canalisée dans les réseaux dédiés et se trouve rejetée directement en rivière en lessivant bâtiments et routes (Davis et al., 2001). Les éléments traces sont alors transportés en rivière, sous diverses formes chimiques, ou « spéciation ». Certaines espèces présentent des affinités importantes avec la phase dissoute (définie de manière opérationnelle par une filtration à 0,45  $\mu\text{m}$ ), alors que d'autres se trouvent en majorité en phase particulaire, c'est-à-dire associés aux matières en suspension (MES, > 0,45  $\mu\text{m}$ ). Selon la nature des liaisons chimiques et la réactivité de ces phases porteuses de métaux, les espèces métalliques sont plus ou moins mobiles dans la colonne d'eau et sont donc plus ou moins disponibles pour les différentes espèces de l'écosystème. C'est ici qu'intervient la notion de toxicité, qui dépend à la fois de l'élément, de l'organisme concerné, du temps et de la voie d'exposition (Luoma & Rainbow, 2008).

Afin de mieux comprendre les processus et la dynamique des cycles biogéochimiques des éléments traces en milieu urbain, le site choisi pour ce travail est le bassin versant de l'Orge, inclus dans le bassin versant de la Seine. Ce bassin versant présente des caractéristiques intéressantes en termes d'occupation des sols : en amont, on trouve en majeure partie des bois et terres agricoles, alors qu'en aval l'urbanisation est très dense (banlieue sud de l'agglomération parisienne). Ces contrastes permettent donc de discriminer la provenance et la nature des contaminations aux ETs en rivière en fonction du gradient d'urbanisation. De plus, cette rivière est un affluent direct de la Seine, elle-même connue pour ses fortes contaminations aux ETs d'origine anthropique (Elbaz-Poulichet et al., 2006 ; Lestel et al., 2007 ; Meybeck et al., 2007 ; Chen et al., 2009 ; Priadi et al., 2011a ; Priadi et al., 2011b).

Des travaux antérieurs ont déjà été réalisés en particulier au niveau de la Seine, notamment le travail réalisé dans le cadre de la thèse de Cindy Priadi (Priadi, 2010). Les premières données sur la spéciation du zinc dans des MES en rivière anthropisée ont alors été obtenues pour la Seine (Priadi et al., 2012, article en Annexe). La présente thèse a donc pour but de mieux définir et caractériser les variations de spéciation des métaux dans la colonne d'eau, cette fois à l'échelle d'un petit bassin versant très contrasté, présentant une forte urbanisation en aval. Le choix de ce bassin versant plus petit permet un meilleur maillage des sites et donc une meilleure définition des sources de pollutions. De plus, cette étude est basée sur une approche pluridisciplinaire couplant mesures géochimiques, minéralogie, microscopie/microanalyse et spectroscopie d'absorption des rayons X. Il apparaît en effet

que le meilleur moyen de valider des hypothèses à propos de la dynamique de la spéciation des éléments traces soit de croiser les résultats issus de différentes techniques d'investigation (physiques et chimiques). Cette démarche permet à la fois une meilleure précision dans les résultats, et également une étude plus fine des processus mis en jeu grâce à la complémentarité des approches. Ces différentes visions pointent pour chacune leurs incohérences et limitations, éprouvant donc leur validité dans ce contexte particulier.

Le présent manuscrit s'organisera de la manière suivante : après une introduction présentant les notions générales, support de ce travail, et une synthèse bibliographique des travaux récents dans le domaine, le site d'étude, et les méthodes seront présentées. Seront ensuite introduits deux chapitres rédigés sous la forme d'articles soumis ou destinés à être soumis à publication dans des journaux internationaux. Le premier de ces chapitres (chapitre 3) intitulé « Comportement et partition des éléments traces en fonction de l'urbanisation le long de l'Orge » présentera une analyse statistique des données récoltées, vue par le prisme de la répartition des métaux traces entre les phases dissoutes et particulaires au sein de la colonne d'eau. Ensuite, le second article (chapitre 4), intitulé « Construction d'un indicateur isotopique de la pression anthropique sur les rivières urbaines » s'intéressera à l'identification des sources et flux de métaux traces en rivière en fonction de l'hydrologie et de la physico-chimie des eaux grâce au traçage isotopique ( $\delta^{34}\text{S}$  et  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ). Dans le chapitre 5 intitulé « La spéciation du zinc dans la colonne d'eau de l'Orge (Essonne, France) », on s'intéressera plus précisément au cas du zinc, qui fait figure de contaminant majeur dans l'Orge. Enfin, nous verrons en conclusion les problématiques et perspectives que ce projet a permis de faire émerger. En particulier seront détaillées les perspectives de travail suite aux résultats préliminaires d'une expérience de diagenèse et remobilisation de sédiments de rivière, afin de mieux comprendre et d'évaluer les apports d'éléments traces en provenance de cette source dans la colonne d'eau.

# Chapitre 1 – Cycles biogéochimiques des éléments traces

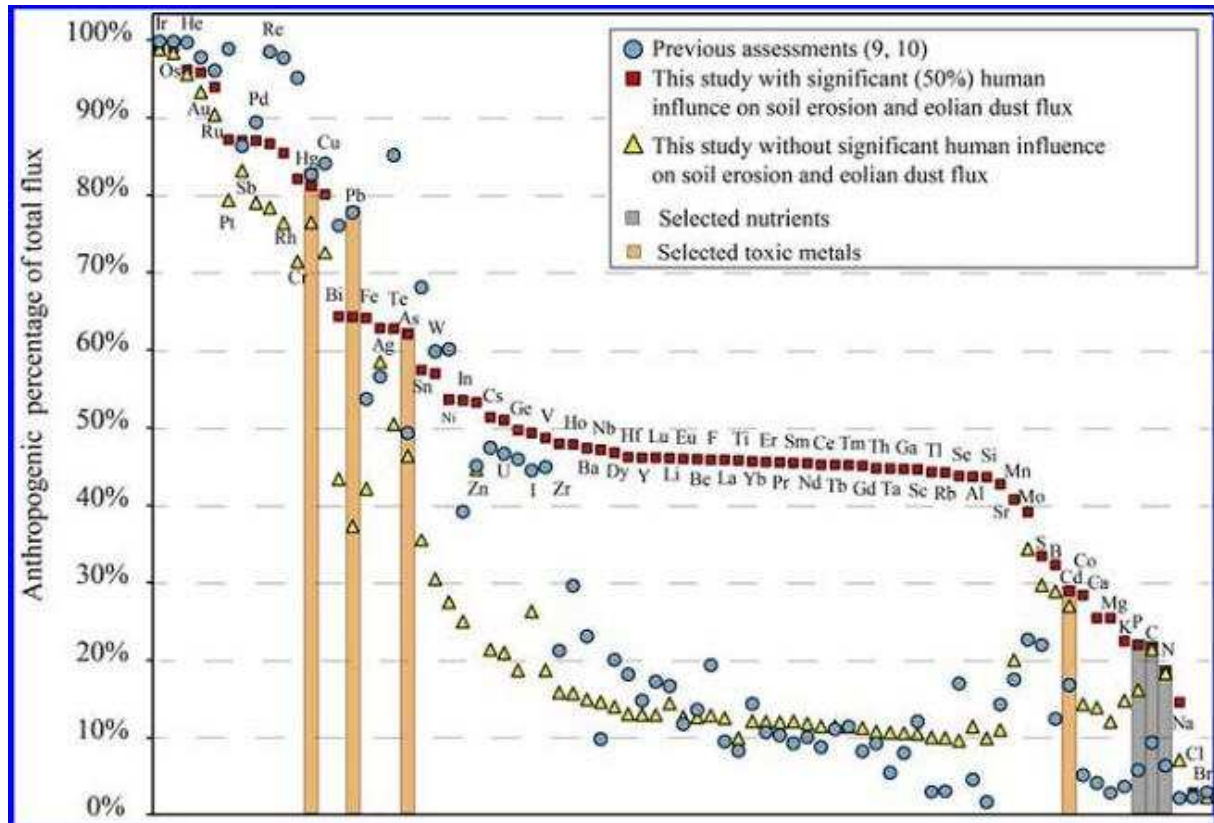
## 1. Introduction

Au sein de la classification périodique des éléments, le terme d'« éléments traces » fait référence à différentes classes d'éléments chimiques. Ce terme englobe au sens large l'ensemble des métaux lourds, des métalloïdes et des organométaux. Plus simplement, ces éléments sont regroupés sous cette appellation d'une part parce qu'ils présentent des caractéristiques géochimiques, biologiques et hydrologiques communes et que d'autre part, ils sont présents dans l'environnement dans de faibles concentrations en comparaison des éléments majeurs, plus abondants comme l'oxygène, l'azote ou encore le soufre. La définition que l'on peut donner d'un métal dépend de la vision de l'examineur. En effet, le chimiste définira le métal comme un matériau réverbérant la lumière, qui est un bon conducteur de l'électricité, et qui réagit en solution sous la forme d'ions. Du point de vue du biologiste, un métal représente un comportement par rapport au monde du vivant, ce qui fait appel à des notions de fonctionnements métaboliques et de toxicité. Dans la Figure 1 sont représentés les différents métaux et leur classification au sens de Lewis. On différencie alors les métaux de classe A, qui sont des acides forts au sens de Lewis et qui incluent les groupes 1 et 2 comportant les éléments majeurs. Les métaux de classe B représentent les métaux de transitions. La dernière partie des métaux est désignée par le terme « borderline cations », qui rassemble une part des métaux de transition et les métalloïdes (Luoma et Rainbow, 2008). Au final, dans la littérature, les métaux traces sont les métaux de classe B et les métaux dits « borderline cations ». Ce sont ces métaux auxquels nous nous intéresserons particulièrement dans ce manuscrit.

H																	He				
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne				
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
Fr	Ra	Ac†	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	* Lanthanides												
									† Actinides												
		Class A																			
		Borderline																			
		Class B																			
				*		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
				†		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

**Figure 1.** Classification classique des éléments traces en différentes catégories en fonction de leurs propriétés au sens de Lewis. On distingue ainsi la classe A, la classe B, et les « borderline » cations.

Les ETs proviennent en premier lieu de l'érosion des roches mères de la croûte continentale terrestre. Ils sont naturellement présents dans l'environnement, par exemple suite au lessivage des sols, eux-mêmes produits de l'altération de la roche mère sous-jacente. L'eau joue le rôle de vecteur de transport, et on retrouve ces éléments dans les cours d'eau, rivières et fleuves sous la forme dissoute ou associés aux matières en suspension constituées en majorité d'éléments dits « majeurs » (i.e. Ca, Mg, Na...etc.). Les ETs sont également présents dans l'atmosphère, sous la forme d'aérosols, ou, dans de rares cas, sous la forme de gaz (e.g. Hg). Ainsi, des échanges d'éléments ont lieu entre différents réservoirs, qui constituent pour eux à la fois des sources et des puits. Le principe de la conservation de la masse s'applique pour ces éléments à la fois à l'échelle globale (des réservoirs), comme à l'échelle des processus physico-chimiques et biologiques en milieux naturels. Dans ce cadre, définir les cycles biogéochimiques des ETs consiste à considérer des flux entre réservoirs, que l'on peut quantifier, et où l'on distingue les flux anthropiques et les flux naturels (Jacobson et al., 2000). Les différentes étapes des cycles naturels des éléments traces dans les différents réservoirs (roches, sols, rivières, océans, atmosphère..) impliquent des processus de natures physiques, chimiques ou biologiques. Ces processus transforment l'état chimique des ETs (i.e. leur spéciation), ce qui modifie leur dynamique et leur transport d'un réservoir à l'autre. Il est maintenant clairement établi que les activités humaines perturbent l'équilibre de ces cycles, provoquant l'accumulation de ces éléments traces dans des écosystèmes qui ne sont pas adaptés à ces changements brusques à l'échelle des temps géologiques (Pédro et al., 2007). Les activités humaines créent également de nouveaux cycles, comme dans les cas spécifiques liés à l'exploitation minière (e.g., drainage minier acide). Parmi les processus anthropiques qui modifient les flux et étapes de ces cycles, on peut citer comme principaux perturbateurs à différents degrés l'agriculture intensive, l'industrialisation et le développement urbain. De plus, comme on a pu le démontrer ces dernières années, les changements dans l'occupation et l'utilisation des territoires initiés par les activités humaines provoquent en parallèle des modifications du climat, qui lui-même agit sous forme d'un rétrocontrôle sur les taux d'exportation des sédiments et donc des ETs (Figure 2). On peut alors mettre en évidence les corrélations existantes entre activités humaines, érosion des surfaces et flux d'éléments traces. C'est dans ce contexte de compréhension des processus environnementaux modernes que s'inscrit ce travail, qui s'intéresse particulièrement à la caractérisation des apports importants en ETs dus à l'urbanisation.



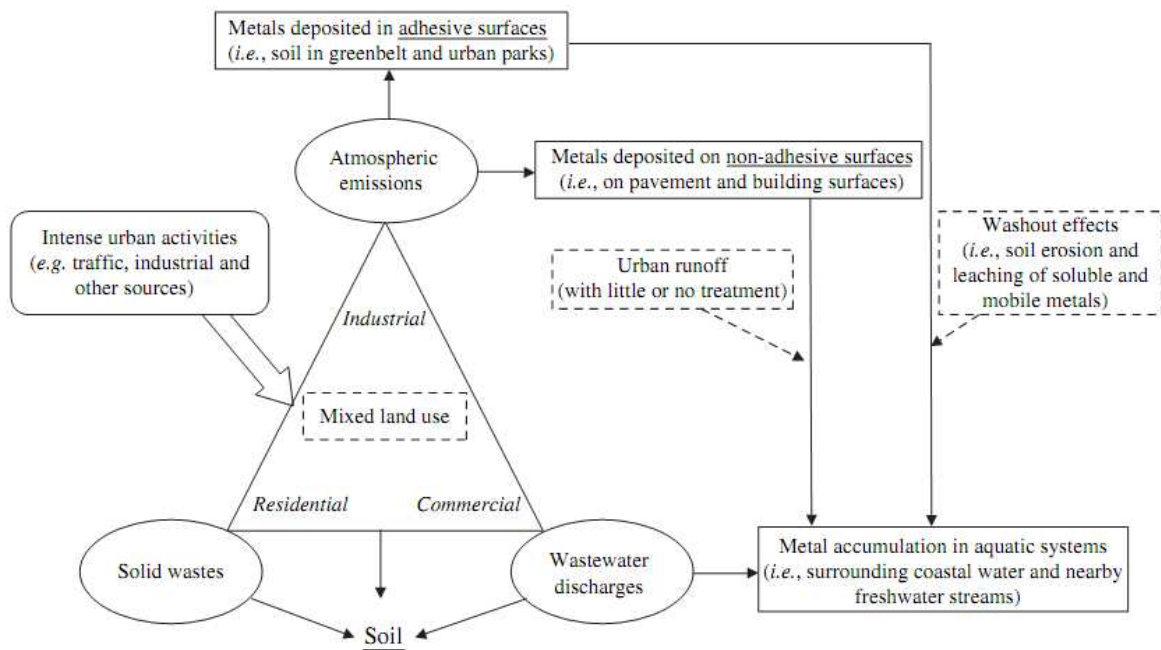
**Figure 2.** Pourcentage total d'éléments mobilisés par ou suite aux activités humaines, en considérant ou non l'effet des activités humaines sur l'érosion et les flux de particules atmosphériques. (Tiré de Sen et Peucker-Ehrenbrink, 2012)

## 2. Les sources d'éléments traces en environnement urbain

Les contaminations en éléments traces en milieu urbain peuvent provenir de diverses sources, diffuses ou ponctuelles. Les sources diffuses ne sont pas directement identifiables et nécessitent un travail de prévention en amont pour réduire les émissions à tous les niveaux. En revanche, les sources ponctuelles sont connues, et font l'objet d'études dans le but de réduire au maximum les émissions. On trouve parmi ces sources le ruissellement sur divers substratum : surfaces urbanisées (bâtiments et routes), sols miniers, forestiers ou encore sols agricoles, auxquelles s'ajoutent en milieu urbain les eaux usées ainsi que les effluents industriels. Ces sources sont pertinentes dans le cas qui nous intéresse car la région parisienne traite énormément d'effluents d'assainissement compte tenu de la forte densité de population, et d'effluents industriels. En effet, le bassin versant de la Seine comprend le tiers de l'industrie française (Meybeck et al., 1998). Outre le ruissellement, les eaux souterraines peuvent être polluées via des processus d'infiltration, par exemple dans le cas de la lixiviation sur sols pollués (Meybeck et al., 1998). Les processus de transport des éléments traces en environnements urbains sont décrits dans la figure 3 (Wong et al., 2006) ; on peut voir que le milieu récepteur final des pollutions est le milieu aquatique, seul exutoire des masses d'eau en milieu urbain. C'est pourquoi ce système tient une place centrale dans la dynamique des contaminations. En milieu urbain, le passage



des ETs d'un réservoir à un autre s'accompagne généralement de processus biologiques, physiques ou chimiques, qui affectent les échanges. En fonction de ses propriétés, chaque élément est plus ou moins retenu dans un réservoir spécifique, ce qui peut donc provoquer une ségrégation des contaminants métalliques entre différents réservoirs. La plupart des réservoirs d'ETs sont en contact par l'intermédiaire de l'eau, vecteur des flux, et le mélange final issu de ces diverses sources se fait en rivière, exutoire final du système. De nouvelles phases porteuses de métaux sont alors générées (Taylor et Owens, 2009).



**Figure 3.** Sources d'ETs et processus de transport affectant les métaux traces en milieu urbain (d'après Wong et al., 2006)

Dans la littérature, seules certaines études traitent des sources primaires de métaux traces en milieu urbain (peinture des murs, conduites en métal, corrosion des installations...), tandis que la majorité s'intéresse à des sources génériques reconnues, que l'on peut considérer comme secondaires car issues d'un mélange de sources. Par exemple, on peut citer le ruissellement urbain (Gobel et al., 2007 ; Jartun et al., 2010), les apports atmosphériques (Carignan et al., 2005 ; Cloquet et al., 2006), ou encore les apports liés à l'assainissement (El Samrani et al., 2004 ; Weyrauch et al., 2010). L'ensemble de ces sources sont imbriquées en contexte urbain, d'où les difficultés à définir les provenances exactes des pollutions diffuses et dérivant de mélanges. Outre les nombreuses études qui traitent de l'impact des eaux de pluie et leur ruissellement sur les toitures métalliques (Gromaire et al., 2002 ; Lye et al., 2009) ou encore sur les routes (Zhao et al., 2011), il existe relativement peu d'études qui répertorient les sources directes des métaux dans les espaces urbains. En effet, si l'on cherche à être plus précis, il

faut estimer la part de chaque source d'émission en métaux traces en milieu urbain. Il apparaît tout d'abord que les activités liées au trafic automobile ont une grande importance (Wong et al., 2006). La combustion de l'essence provoque le dégagement de métaux tels que le plomb, le zinc, le cuivre et le baryum (Charleworth et al., 2011), et de traces de vanadium (Hernandez et al., 2011). Les véhicules émettent des contaminants métalliques par l'intermédiaire des différentes pièces qui les constituent : par exemple, les freins contiennent de l'antimoine (Lijima et al., 2008), du cuivre (Gray et al., 2002), et du baryum sous forme de  $\text{BaSO}_4$  (Osterle et al., 2001) et les plaquettes de frein des traces de cadmium (Gray et al., 2002). Les lubrifiants et autres huiles utilisés pour les moteurs rejettent des métaux tels que le cadmium (Gray et al., 2002), le zinc et le baryum qui servent d'anticorrosifs. D'après Charlesworth (2011), cela expliquerait les fortes concentrations en baryum observées sur route. Enfin, de manière générale, l'abrasion progressive de l'ensemble des pièces des véhicules conduit à l'émission de poussières contenant des métaux, et notamment du zinc (Councell et al., 2004).

La corrosion des surfaces urbaines comme les façades des immeubles (toits, balcons, linteaux des fenêtres, grilles de protections...) représente également une source importante de métaux dans l'environnement, selon les peintures et/ou les différents revêtements utilisés (Davis et al., 2001 ; Turner et al., 2011 ; Charlesworth et al., 2011). On estime qu'avec les toitures, ces structures sont responsables d'une grande partie des niveaux élevés en zinc, plomb, cuivre et cadmium observés dans les poussières urbaines (Taylor et al., 2009 ; MacLean et al., 2011 ; Barrett et al., 2011).

Concernant l'intérieur domestique, les principales sources de cuivre, de zinc et de plomb semblent être les conduites domestiques (Gray et al., 2002 ; Rule et al., 2006 ; Houhou et al., 2009) mais on répertorie également des émissions liées aux divers procédés de combustion en cuisine, aux peintures murales, aux pigments et autres produits manufacturés d'intérieur (Hogervorst et al., 2007). Plus généralement, les métaux sont utilisés dans tous les compartiments sous forme d'alliages, par exemple sous la forme d'acier inoxydable (fer, nickel et chrome). Ces alliages sont associés aux divers matériaux de construction (Wong et al., 2006 ; Clozel et al., 2006 ; Robert-Sainte et al., 2009).

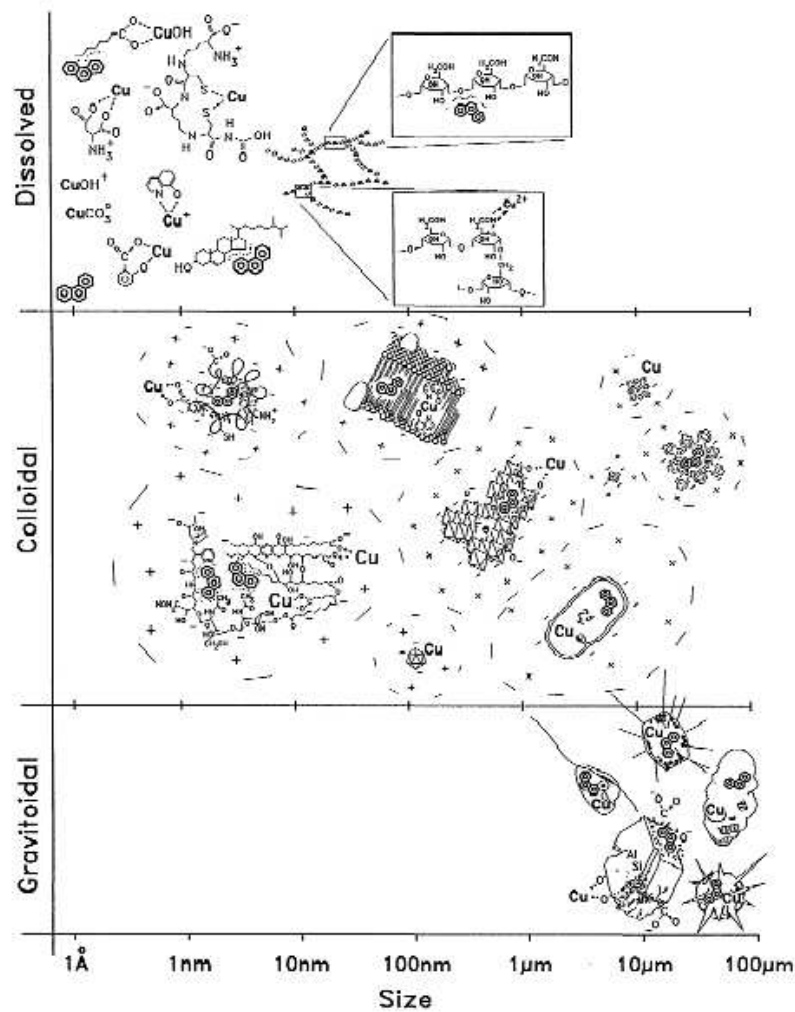
Enfin, d'autres métaux ont des sources plus localisées, tel le mercure, reporté en milieu urbain comme étant essentiellement lié à la pratique dentaire (Rule et al., 2006) et l'argent utilisé sous forme de traces dans les batteries (batteries de haute capacité notamment sous la forme d'alliage Ag-Zn ou Ag-Cd (Charlesworth et al., 2011)) et anciennement pour les films photographiques des appareils argentiques (Ayrault et al., 2010). Des traces d'argent semblent également provenir des procédés de brasage des métaux. De plus, nombre de textiles récents, conçus pour avoir une action bactéricide utilisent de l'argent, le plus souvent sous la forme de nanoparticules. Ces nanoparticules se retrouvent ensuite dans

les eaux d'assainissement après lavage et provoquent également des contaminations (Benn & Westerhoff, 2008).

### **3. Flux de métaux en rivière et partition**

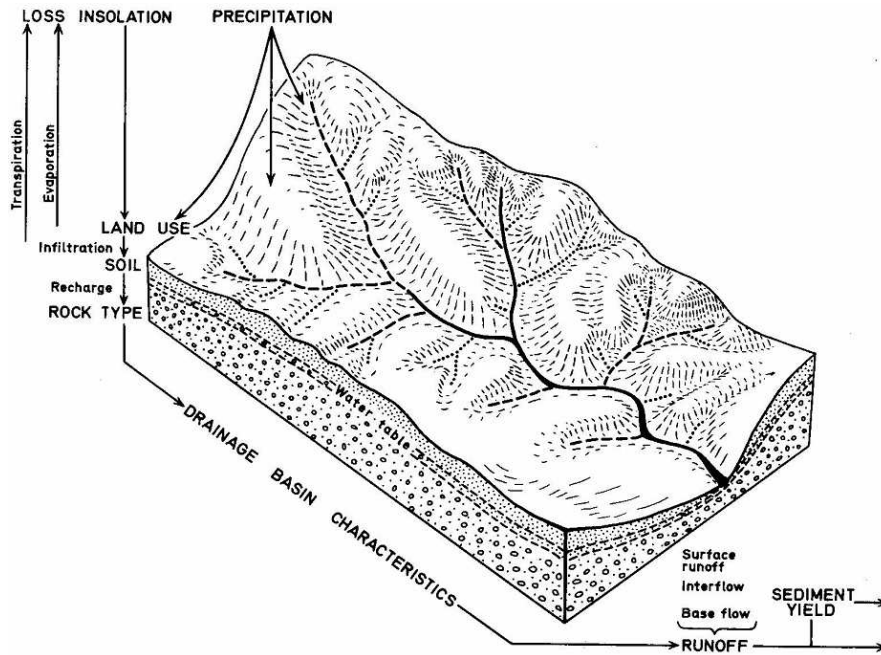
En considérant la rivière comme un système dynamique dans lequel entrent et sortent des éléments traces, on peut répartir ceux-ci entre trois compartiments principaux : (1) le compartiment dissous dans lequel les métaux sont sous la forme de cations hydratés ou complexés avec des ligands organiques ou inorganiques ; (2) le compartiment « particulaire » correspondant aux MES dans lequel les métaux sont associés à la phase solide en suspension, adsorbés sur les particules ou incorporés dans le réseau cristallin ; (3) les sédiments de fond, qui constituent à la fois une source et un puits de MES et donc de métaux associés.

Dans la colonne d'eau, on ne considérera que la partition d'un ET donné entre la phase dissoute et la phase particulaire. Cette partition peut s'exprimer sous la forme d'un pourcentage de répartition dans l'une ou l'autre de ces phases, ou encore plus généralement par l'intermédiaire d'un coefficient de partition (Priadi et al., 2011). Ce coefficient de partition est construit sur le modèle de la constante de dissolution d'une espèce dans l'eau ( $K_d$ , Stumm & Morgan, 1996). Néanmoins, il diffère du  $K_d$  réel, du fait qu'il est défini par une séparation choisie par l'opérateur (seuil de coupure du filtre). Ainsi, certaines études considèrent uniquement deux compartiments : dissous et particulaire (Priadi et al., 2011 ; Ollivier et al., 2011), et d'autres considèrent en plus la fraction colloïdale (Allard et al., 2011 ; Benoit & Rozan, 1998 ; Shafer et al., 1997), représentant l'ensemble des particules solides de taille comprise entre 1 et 1000 nm, et considérées comme soumises au mouvement brownien (Figure 4). L'ensemble des phénomènes ayant une influence sur la partition des métaux seront détaillés dans le chapitre 3.



**Figure 4.** Exemple de partition d'un métal (ici Cu) dans la colonne d'eau d'une rivière. Illustration des compartiment considérés usuellement dans les études : dissous, colloïdal et particulaire (d'après Weber, 2009)

En rivière, mis à part certains éléments majeurs (Ca, Mg, K et Na), et quelques rares éléments traces (Sb, Tl, Ayrault et al., 2011), la plupart des éléments sont majoritairement transportés par la fraction particulaire (Viers et al., 2008 ; Ollivier et al., 2011). Dans ce cadre, le suivi des pollutions liées aux ETs nécessite que l'on s'intéresse aux propriétés des flux de matières portant ces éléments. En effet, les flux d'ETs en rivière sont dépendants de la quantité et de la nature des flux de matières en suspension (MES). La nature des MES dépend quant à elle à la fois de l'occupation des sols (i.e. forêts, activités industrielles, agricoles, urbaines..etc), de la géologie du bassin versant considéré et de sa géomorphologie. Ces paramètres déterminent en particulier le taux d'érosion, et donc le taux de matière exporté en rivière (Fig. 5, Owens et al., 2009).



**Figure 5.** Paramètres d'influence sur la nature et la quantité de matières en suspensions émises jusqu'aux rivières (Owens, 2009).

Pour un même bassin versant, les flux de matières en suspension peuvent être très variables en fonction du contexte hydrodynamique et de la saisonnalité (Horowitz, 2008). On observe notamment un pic de quantité de matière en suspension lors d'un événement pluvieux important (dit « first flush »), suivi d'une baisse des flux de MES. En effet, lorsque la crue se prolonge, les particules lessivées sont de moins en moins nombreuses, étant donné que la majeure partie du stock disponible se constitue lors de la période sèche qui précède. Ce phénomène d'hystérèse a été observé pour la Seine et ses affluents (Tessier, 2001 ; Estèbe, 1996 ; Estèbe et al., 1998). On l'observe également à l'échelle des concentrations en ET durant la crue (Tessier, 2001). Cela signifie qu'au début de la crue sont lessivés tous les métaux accumulés sur les surfaces à la suite d'un épisode de temps sec et, qu'au fur et à mesure que la crue se prolonge, les MES sont progressivement de moins en moins chargées en ETs. De plus, en fonction du débit, la répartition granulométrique des particules est différente (Horowitz, 2008). Ainsi en situation d'étiage, le débit est faible, et les particules transportées par la rivière sont les moins denses et donc celles de plus faible granulométrie (Benoit et Rozan, 1998). Les MES offrent alors une plus grande surface spécifique pour l'adsorption des métaux et, à l'exception de certains métaux (Se, Sb et Ba), la fraction la plus fine des sédiments ou MES est généralement la plus concentrée en métaux (Wang et al., 2006). De plus, la répartition des vecteurs vitesse dans la colonne d'eau pour une certaine largeur de rivière fait que, quelque soit le débit, la vitesse est plus faible le long des berges ; cela entraîne donc un gradient de répartition granulométrique de la berge vers le centre de la rivière. Le même type de répartition intervient à l'échelle de la colonne d'eau : on observe également un gradient de vitesse du fond vers la surface. Dans la pratique, lors d'une campagne

d'échantillonnage, il est difficile de prendre en compte l'ensemble de ces phénomènes concomitants, mais leur connaissance permet de mettre en perspective les résultats obtenus lorsque l'on connaît la répartition dans le temps des précipitations et des débits en rivière. En milieu urbain, cette erreur éventuellement introduite dans la représentativité des résultats est de toute façon minime car les rivières sont très largement canalisées par des ouvrages hydrauliques qui modifient l'ensemble des paramètres hydrodynamiques initiaux de la rivière.

En milieux contaminés, la connaissance des partitions entre les deux phases particulaires et dissoutes est un paramètre essentiel car cela permet d'évaluer la disponibilité des métaux pour les différentes espèces de l'écosystème. Afin d'étudier les concentrations particulaires et dissoutes en métaux en fonction de différents contextes d'activités différents (urbain, minier, naturel, industriel...etc.), le tableau 1 présente un récapitulatif des concentrations en métaux dans une sélection de rivières de la planète, dans des contextes géologiques variés.

On peut tout d'abord noter que les concentrations en éléments majeurs permettent d'obtenir de précieuses informations sur la géologie des bassins versants étudiés, leur fonctionnement hydrologique en relation avec le taux d'érosion et d'apports de particules (tableau 1). De plus, si la composition géochimique des roches constituant le bassin versant est connue, les ETs caractéristiques de chaque formation apportent également des informations sur les taux d'érosion différentiels de celles-ci. Ainsi, une formation connue pour ces concentrations élevées en strontium pourra être considérée comme à l'origine du signal strontium en rivière.

Ce récapitulatif met également en évidence le fond géochimique. Ce terme caractérise les concentrations de base en métaux d'un bassin versant, en fonction des roches et des sols qui le constituent (Baize et al., 2001 ; Thevenot et al., 2007 ; Grosbois et al., 2012). Ces valeurs de fond géochimique dépendent de la géologie du bassin versant : on peut ainsi observer une concentration plus importante en ETs dans un bassin versant basaltique (e.g. bassin versant de la Loire (Grosbois et al., 2000)) plutôt que dans un bassin versant sédimentaire (e.g. bassin versant de la Seine (Meybeck et al., 2007)). Ces valeurs de fond géochimique sont cruciales car elles permettent de calculer un facteur d'enrichissement en métaux par rapport à cette concentration de base (Thevenot et al., 2007) et donc de définir l'ampleur des contaminations anthropiques. Cependant, il peut exister des anomalies géochimiques, par exemple inhérentes à de possibles hétérogénéités géologiques (par exemple lieux de circulation de fluides géologiques).

Certaines études fixent des normes pour les ETs dissous, qui définissent un seuil au delà duquel ils présentent un risque de toxicité à plus ou moins long terme pour l'écosystème (Crane et al., 2007). Ces normes sont généralement dépassées en contexte de drainage minier acide (e.g., Rybicka et al., 2005), ou dans le cas de rejets urbains tels que les eaux de ruissellement (Robert-Sainte et al., 2009) mais en

rivières urbaines, elles sont rarement dépassées (Ouyang, 2005 ; Gobeil et al., 2005). Il n'existe, en revanche, pas de normes pour les ETs particulières ; particules qui portent pourtant la plus grande proportion des ETs (Viers et al., 2008). De plus, selon la nature des phases porteuses et l'organisme cible, certains de ces ETs peuvent s'avérer très toxiques (Luoma et Rainbow, 2008). Les concentrations dissoutes sont parfois inférieures aux normes DCE alors que les concentrations dans la phase particulaire peuvent s'avérer dans le même temps très élevées (Bibby et al., 2005 ; Davide et al., 2003), ce qui représente un grand stock de métaux potentiellement mobilisables, et donc un danger potentiel pour l'écosystème.

Rivière	Auteur, année	Contexte	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Ag	Cd	Sb	Pb
Le Rhone, France	Ollivier et al., 2011	Industriel, urbain, minier	0,4-0,95 70-165	67-155	409-3531	20888-70000	9-23	0,64-1,57 36-90	1,02-4,8 26-141	0,65-7,35 106-334	1,15-4,68			0,28-1,14 0,82-5	0,16-0,64 22-109	0,015-0,16
La Deule, France	Lourino-Cabana et al., 2001	Minier		4,6-19,5	9,25-269			1,74-6,68 1,56-9,89	20,3-231					0,12-0,84		1,6-29,3
L'Eibe, Allemagne	Schulz-zunkel et al., 2009	Industriel, urbain, minier		112-114				57-61	117-126	125-880	30-160			6,3-6,7		122-307
L'Arkansas, USA	Horowitz, 2008	Urbain		50-120	800	39000	12,5	30-110	40-130	190						35
L'Adour, France	Point et al., 2007	Naturel, montagneux	0,57-1,9 5,2-104	1,98-17,3 143-1380			0,83-2,7 14,8-23,6		0,64-2,2 12,7-50,8	0,59-3,86 32,7-353	0,53-1,57 6,7-37,5		0,003-0,009 0,29-1,33	0,004-0,015 0,22-1,12		0,068-0,15 34,6-72,9
La Fench et la Moselle, France	Montarges pelletier et al., 2007	Industriel, urbain, minier	4,9-13,42 48-1540	4,23-115,71			0,4-6,76 25-352	3,93-12,29 14-271	0,79-5,66 98-5642	1,6-21,46 13-370	1,1-1,6			0,06-0,12		0,03-1,71 57-1406
La Marne et la Seine, France	Elbaz-Poulichet et al., 2006	Industriel, Urbain		0,16-14,4				0,75-3,55		0,22-1,28				0-2,4		0,05-2,2
Le Lot et la Garonne, France	Audry et al., 2006	Déchets de process miniers		70-110	1240-2800	37780-64300	16-22	70-130	30-180	250-2000				2-25		25-280
Les rivières de la région d'Auckland, Nouvelle-zélande	Bibby et al., 2005	Industriel, commercial, urbain		9,8-1600 100-8000	20-710 29100-199000			0,9-6,4 24,5-8640	4,8-490 495-13800							0,1-1,3 40,4-2180
Rivière St John, USA	Ouyang, 2005	Agricole, Industriel, urbain	0,39-9,82	5,83-18,63	103,9-459,9		0,23-49,25	0,54-7,62	0-7,22					0-0,98		
L'Odra, Rep. Tchèque	Rybicka et al., 2005	Minier, process minier	0-37,1 8,94-351	0,82-334 856-52430	2-1861 1523-88889		0,07-27,2 2,83-1287	0,1-23,5 4,25-399	1,26-202 111-31369	0,10-8,75 1,93-302				0,002-1,09 0,87-39,8		0-10,9 9,37-1614
La Lena, Sibérie	Holemann et al., 2005	Naturel, sans rejets anthropiques directs		3,9-80,9 638-1452	36-329 39480-54040		0,49-1,08 21-139	0,73-2,47 24-55	0,37-4,3 102-389							0,02-0,46 49-532
Rivière St Lawrence, USA	Gobeil et al., 2005	Urbain	0,3-2 10-110	0,2-4 100-220	1-70 100-1600	10-1100 10000-160000	0,05-0,4 2-25	0,5-10 15-80	1-18 20-950	0-38 150-750	0,4-1,2 2-13		0-0,21 1-80	0-1,2 0-10		0,1-0,8 20-80
Le Po, Italie	Davide et al., 2003	Urbain	0,1-2,3 1,6-355	0,13-21,32 445-1773	35245-54056		0,4-6,99 3,3-384		41,4-9303 102-749	0,65-2,21 6,1-11,3				0,34-1,3		0,04-0,36 22,8-2739
La haute Vistula, Pologne	Guéguen et al., 2003	Industriel, Urbain	0,61-2,44 92-2440	5,3-583 1018-63000			0,25-3,03 40-351	0,9-90 415-4777	16,2-168,7 679-51500					0,51-0,73 15-618		0,24-0,39 110-5755
Les affluents de l'Amazone, Amérique du sud	Elbaz-poulichet et al., 1999	Naturel		98-1094			4,7-55,8	11-211	13-99	45-632				0,07-1,3		
La Seine, France	Meybeck et al., 2007	Bruit de fond naturel		40				16	15	60	6			0,22		20
La Loire, France	Grobois et al., 2012	Bruit de fond naturel		94				30	13,9	99	22			0,4	0,3	15

**Tableau 1.** Tableau récapitulatif des concentrations relevées dans la colonne d'eau de différentes rivières dans le monde dans le compartiment dissous et dans le compartiment particulaire. Ces concentrations illustrent également les différences entre plusieurs contextes de contamination.

#### 4. Traçage isotopique des éléments traces en rivière

Les flux d'ETs en rivières peuvent être suivis et leurs apports tracés et discriminés en fonction de leurs sources grâce à la géochimie des phases dissoutes et particulières, c'est-à-dire en regardant l'évolution

des concentrations sites à sites le long de la rivière (Grosbois et al., 2012 ; Priadi et al., 2011 ; Ayrault et al., 2011 ; Elbaz-Poulichet et al., 2006 ; Ollivier et al., 2011) et en visualisant les corrélations entre éléments à l'aide d'outils statistiques comme les analyses factorielles (Fitzpatrick et al., 2007 ; Sodré et al., 2005). Néanmoins, le traçage des processus biogéochimiques ayant lieu en rivière peut aussi être étudié via les empreintes isotopiques des échantillons. En effet, l'isotopie des ETs permet de tracer à la fois leurs sources, ainsi que les processus de fractionnement les affectant lors de la dissolution/précipitation ou encore lors de l'absorption/adsorption (Johnson et al., 2004 ; Chen et al., 2009 ; Jouvin et al., 2009).

Dans le cadre de ce travail, les méthodes isotopiques utilisées ont essentiellement pour finalité le traçage des masses d'eau et des particules en suspension, vecteurs de transport des contaminations aux ETs. En effet, comme on a pu le voir précédemment, un mélange de masses d'eaux ayant diverses origines (eaux de pluie, eaux de ruissellement ou encore eaux d'assainissement) aboutit à la contamination de la rivière en milieu urbain. Dans cette étude, les outils utilisés pour tracer les masses d'eau sont les isotopes du soufre des sulfates dissous et les isotopes du plomb dans les MES. Les processus naturels permettant le fractionnement des isotopes du soufre sont de natures diverses : chimiques (réaction de précipitation/dissolution), biologiques (réactions rédox), physiques (changement de phase) ou purement isotopiques (« équilibration ») (Michelot, 1988). Ils permettent d'évaluer la provenance des eaux de rivières en présence de plusieurs sources de sulfates (Brénot et al., 2007 ; Szykiewicz et al., 2011). Cette technique est peu utilisée dans les contextes de contamination, en milieu anthropisé, alors qu'elle présente pourtant un bon potentiel pour tracer les masses d'eau en contact avec diverses branches du cycle biogéochimique du soufre. Le traçage des particules en suspension par les isotopes du plomb (rapport  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ) est à l'inverse une méthode fréquemment utilisée pour détecter les contaminations de natures anthropiques et évaluer la part de chacune des sources de plomb dans les pollutions (Komàrek et al., 2008). En région parisienne, des données existent sur les signatures principales des sources de plomb grâce à des études réalisées précédemment : Elbaz-Poulichet et al. (1986) pour le pôle plomb naturel, Véron et al. (1999) pour le pôle essence au plomb, et Ayrault et al. (2012) pour le pôle plomb urbain.

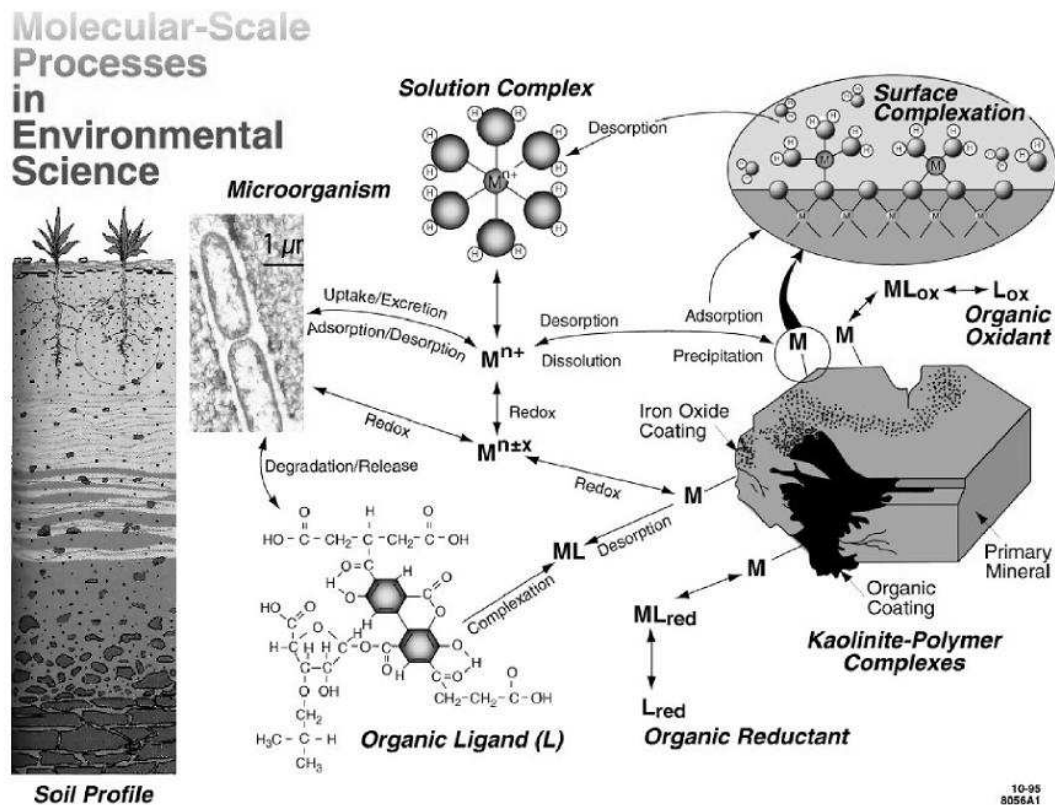
## **5. Spéciation des éléments traces**

### **5.1. Introduction**

Les ETs ne sont pas dégradables dans l'environnement et subissent donc des transferts à l'échelle des réservoirs. Ils subissent également des modifications de leur état chimique à l'échelle de l'atome (Brown et al., 1999). Les conditions physico-chimiques des eaux naturelles influencent le comportement des ETs en solution (pH, force ionique), et le type de matière organique présente et sa concentration jouent également un rôle important (Benedetti et al., 1995). Outre le cation hydraté,



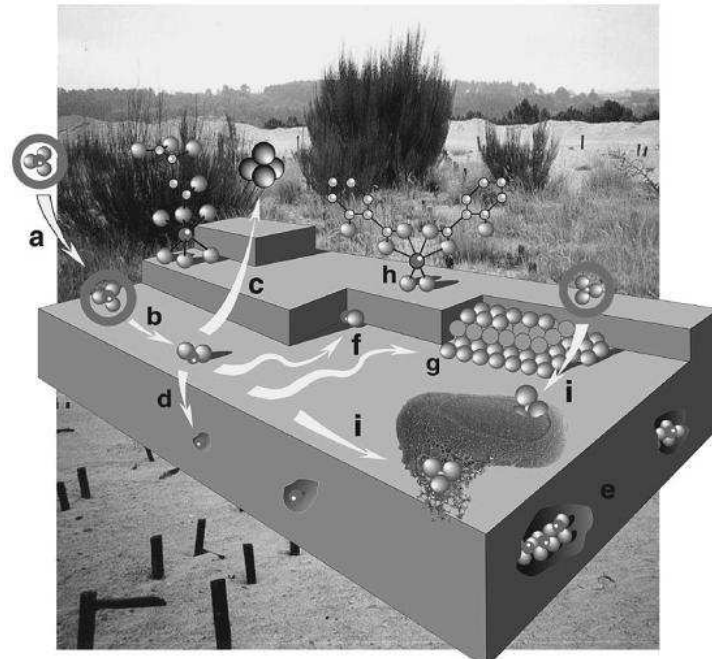
usuellement  $M^{n+}$ , il existe de nombreuses autres formes chimiques des ETs en solution (Fig. 6) et c'est la combinaison de l'ensemble de ces espèces qui contrôle la disponibilité de l'élément concerné, et donc au final son éventuelle toxicité (Sauvé et al., 1997). On appelle spéciation d'un élément l'ensemble des formes chimiques que celui-ci revêt en solution. L'investigation de cette spéciation est difficile dans la colonne d'eau car les formes chimiques des ETs peuvent varier très rapidement, et sont fonctions de nombreux paramètres. Cela implique que des précautions soient prises pour la conservation de la spéciation durant le prélèvement et le transport des échantillons prélevés en rivière. Les ET ne sont jamais présents seulement à l'état d'ion libre, mais sont généralement plus stables lorsqu'ils sont associés à des ligands anioniques, tels  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$ , qui sont les cinq ligands anioniques majeurs (Luoma et Rainbow, 2008). Bien que la spéciation avec ces anions sous forme de complexe soit courante, les métaux dissous sont également souvent associés à des ligands organiques, i.e. à la matière organique dissoute (Allen et Hansen, 1994), et à des particules en suspension de diverses natures. L'ensemble de ces interactions possibles entre ETs et constituants/environnement est décrit dans la figure 6.



**Figure 6.** Processus d'échange des métaux entre les différents compartiments dans l'environnement. Lien entre les processus de changement de spéciation, et les implications environnementales potentielles. D'après Brown & Sturchio (2002).

Lorsque les ETs sont associés aux différentes phases minérales et organiques constituant les MES, on parle de spéciation solide. Outre la nature de la particule porteuse (argiles, matière organique,

oxyhydroxydes de fer ou de manganèse, calcite...etc.), on peut distinguer à l'échelle de la particule elle-même différents types d'associations (Figure 7).



**Figure 7.** Processus d'association d'un élément trace avec une particule à l'interface entre le minéral et la solution aqueuse. (a) Physisorption ; (b) Chemisorption ; (c) Détachement ; (d) Adsorption ou inclusion ; (e) Occlusion ; (f) Attachement ; (g) Hetero-nucléation ; (h) Complexation organo-minérale ; (i) Complexation aux EPS (extra-polymeric substances) d'un biofilm. D'après Manceau et al. (2002).

Ces différents types d'association définissent la mobilité d'un ET dans des conditions physico-chimiques données. C'est ici qu'intervient la notion de réactivité de l'ET en fonction de sa spéciation. En effet, si les conditions physico-chimiques changent, par exemple lors d'une acidification du milieu, les ETs associés à la fraction acido-soluble vont être mobilisés en solution et devenir éventuellement disponibles pour les organismes de l'écosystème. Cette (bio)disponibilité peut ensuite se traduire par une (bio)accumulation au sein des organismes concernés, qui peut se révéler toxique.

## 5.2. Spéciation et sources des éléments traces

La spéciation d'un élément dépend de son abondance, du site considéré et des conditions physico-chimiques du milieu à un moment  $t$  donné. Ainsi, un échantillon prélevé en rivière présentera une spéciation solide qui dépendra de sa position spatiale sur le bassin versant (i.e. des sources locales), et du moment de prélèvement (i.e. physico-chimie des eaux, hydrodynamique). Le contexte dans lequel se place l'étude donne dans un premier temps des indices sur la spéciation des ETs que l'on attend. En effet, en milieu urbain, on s'attend par exemple à avoir des pollutions dues aux rejets industriels ; se renseigner sur le type d'usines permet donc dans un premier temps d'émettre des hypothèses selon les procédés utilisés et de planifier correctement l'échantillonnage.

Certaines spéciations caractéristiques permettent d'identifier plus facilement les sources d'ETs. Par exemple, si l'on trouve dans la colonne d'eau des ETs portés par des phases réduites, comme les sulfures, on peut déduire que ces phases se sont formées en milieu anoxique, et donc réfléchir aux sources possibles de phases réduites dans l'environnement concerné. Dans un autre cas, si la majorité de l'ET est incorporée dans la structure des particules, il peut être conclu que ces ETs constituent le fond géochimique, sauf dans des cas précis, comme par exemple celui de la combustion de particules métalliques en incinérateurs. Cela peut également donner des informations sur l'éventuelle néoformation de phases porteuses dans le milieu considéré. Par exemple, le zinc est associé structurellement à la calcite dans la Seine en amont du bassin versant, ce qui peut être interprété comme lié à son origine, c'est-à-dire au fond géochimique (Priadi et al., 2012). Les conditions régnant dans la colonne d'eau en rivière sont généralement peu propices à l'intégration des ETs dans le réseau cristallin des particules, tandis que dans un milieu plus stable où les fluides circulent lentement comme dans un sol ou une roche, les processus précipitation/dissolution ont le temps de se produire. En revanche, lorsque les ETs sont adsorbés à la surface des particules (e.g. oxyhydroxydes de fer ou de manganèse, argiles, calcite ou encore silice), le processus dynamique d'adsorption peut avoir lieu sur de plus faibles laps de temps et dans des milieux plus instables au sens thermodynamique, comme la colonne d'eau d'une rivière. Ainsi, l'examen entre la proportion structurale et sorbée d'un ET donnera des indices à la fois sur sa réactivité et sur les processus ayant conduit à sa spéciation. La connaissance de la spéciation solide des ETs permettra donc d'émettre des hypothèses sur le lieu de formation des phases porteuses : formation dynamique en rivière ou dans un autre réservoir d'ETs avant la rivière (réseau d'assainissements, sols, sédiments de fond, atmosphère). Cela permettrait de définir le niveau auquel il faut intervenir dans le cycle biogéochimique de l'ET pour limiter les contaminations.

Aussi, pour mieux comprendre et interpréter les variations de spéciation solide dans la rivière dans le temps et dans l'espace, et mieux définir les sources principales d'ETs, il est intéressant de coupler les résultats obtenus à des analyses isotopiques de l'ET considéré, afin de mieux contraindre le système (Juillot et al., 2011 ; Peacock et Moon, 2012). On peut ainsi travailler à l'échelle du bassin versant en faisant des bilans de masses, en montrant quelle est la proportion d'ETs provenant de chaque source (réseaux d'assainissement, pluies, eaux de ruissellement...etc) avec les signatures des pôles de mélanges connues. Et l'on peut aussi travailler à l'échelle des processus, pour mieux déterminer la proportion d'espèces porteuses en rivière qui sont dépendantes des sources directes d'ETs (de signature isotopiques connues), c'est à dire celles ayant déjà leur spéciation avant d'entrer en rivière, et celles qui sont dépendantes des processus ayant lieu en rivière (liés aux paramètres tels que la quantité et nature des MES, la physico-chimie, ou l'hydrodynamisme).

### 5.3. Paramètres d'influence sur la spéciation solide des éléments traces

La spéciation solide des ETs est très largement dépendante de la composition minéralogique (nature et proportions) des MES, et donc des sols et roches qui constituent le bassin versant. En effet, lorsque des quantités importantes d'une espèce minérale sont présentes, il y a d'autant plus de chance que les ETs soient associés à celle-ci. Ainsi, selon les environnements, on aura différentes quantités d'oxydes de fer, de manganèse, ou encore de matières organiques, qui sont des phases connues pour leurs associations avec les ETs (Manceau et al., 2004 ; Tessier et al., 1996).

Ensuite, les paramètres physico-chimiques des eaux tels que le pH et la force ionique jouent un rôle prépondérant dans la réactivité des ETs. Si l'on considère des processus comme l'adsorption, on peut dire, qu'à conditions physico-chimiques fixées, il y a compétition dans la sorption entre les différentes espèces présentes (Brown et Parks, 2001). Ainsi, pour un ion en solution à un pH donné et à surface spécifique d'adsorption égale, c'est la charge de surface des particules qui va discriminer l'adsorption. Si l'on décrit le phénomène simplement, les ETs vont alors avoir tendance à s'adsorber en priorité sur les sites présentant la plus grande différence de potentiel (Sparks, 1998). Le pH est donc un facteur très important dans la répartition de la spéciation des ETs car il définit la charge de surface des minéraux et donc leur potentiel d'adsorption. Ainsi la répartition entre les éléments sorbés différera suivant le pH de la rivière. La force ionique, correspondant aux taux de sel en solution, influence également l'adsorption (Elzinga et al., 2001 ; Elzinga et al., 2002), car elle va mettre en compétition les différents cations pour les sites d'adsorption disponibles. Outre la compétition entre les différentes espèces adsorbantes, il y a également compétition entre les processus, par exemple entre les processus de sorption et les processus de précipitation/dissolution des espèces (Richard et al., 1991).

Le taux d'oxygénation des eaux joue également un rôle important dans la conservation ou non des espèces réduites dans la colonne d'eau des rivières et donc dans la conservation de la spéciation des formes sensibles aux conditions redox. En effet, la colonne d'eau d'une rivière, bien qu'oxygénée, peut néanmoins présenter des espèces minérales dans lesquelles des éléments existent sous leur forme réduite. Par exemple, c'est le cas du fer (Fe(II), e.g. pyrite (FeS<sub>2</sub>)). Une forte oxygénation des eaux, par exemple lors d'un événement de crue important (fort brassage des eaux), peut avoir pour conséquence l'oxydation des phases réduites les plus instables thermodynamiquement, phases qui peuvent parfois porter des ETs. Ce serait le cas pour les phosphate de fer II comme la vivianite ou les sulfures de zinc (Taylor et al., 2008 ; Priadi et al., 2012). La cinétique de ces réactions dépend ensuite de la taille et de la cristallinité des particules. La diffusion de l'oxygène dans ces particules est également conditionnée par la configuration des MES. En effet, si les particules sont intégrées au sein d'amas de matière organique, la diffusion de l'oxygène est rendue difficile, et ces espèces restent intactes dans la colonne d'eau. De plus, la matière organique peut se lier avec ces particules réduites et donc empêcher leur oxydation (Lau et al., 2008). La composition, la nature et la quantité de matière

organique présente dans la colonne d'eau est donc également un paramètre essentiel pour la spéciation solide des ETs.

Enfin, un autre paramètre influençant la spéciation dans la colonne d'eau est la forme sous laquelle l'ET entre en rivière. En effet, soit l'ET entre à l'état dissous, soit celui-ci est déjà porté par des particules. Lorsque l'arrivée en rivière de l'ET se produit, il y a rééquilibrage de la spéciation, car les masses d'eaux qui se rencontrent n'ont généralement pas la même physico-chimie. C'est à ce moment que les ETs qui entrent en rivière sous leur forme dissoute s'adsorbent aux particules, ou que les particules portant des ETs subissent ou non des modifications, relâchant éventuellement des ETs dans la colonne d'eau, qui sont ensuite libres de se réassocier à d'autres phases porteuses.

### **5.4. Méthodes d'analyse de la spéciation solide des éléments traces**

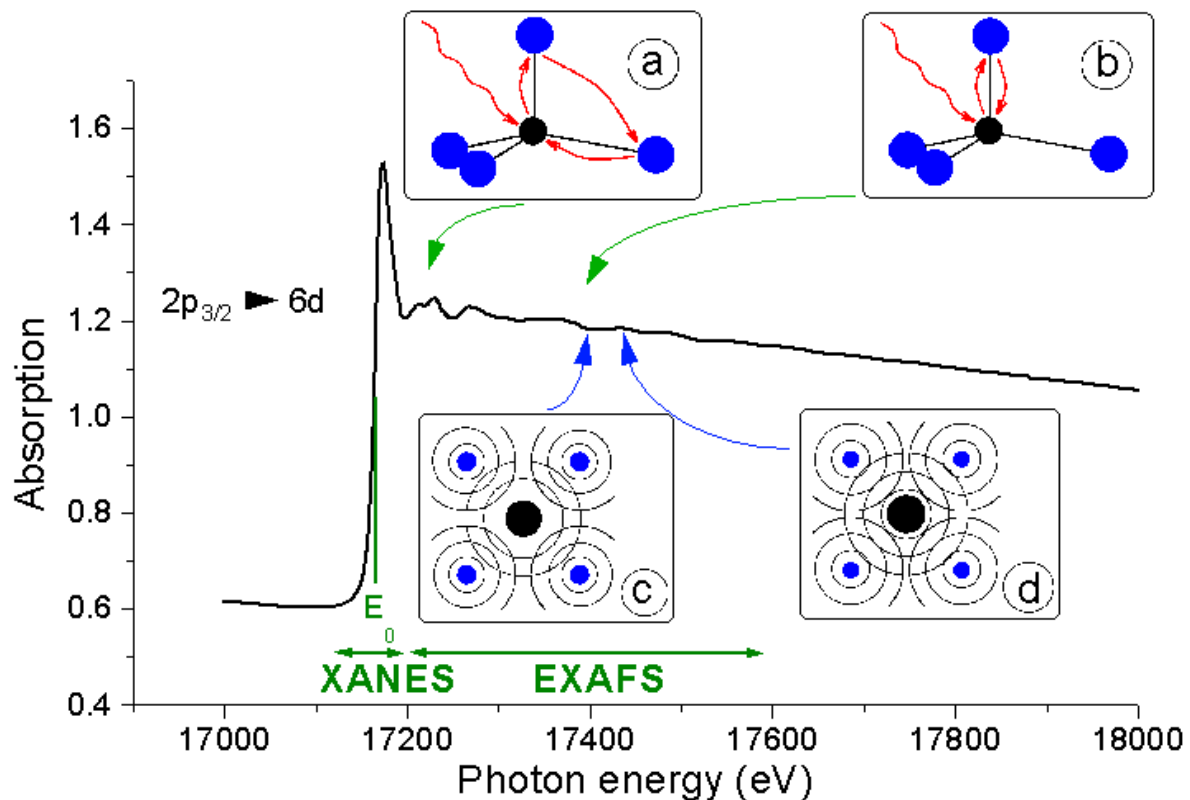
La détermination de la minéralogie des échantillons est un préalable indispensable à la détermination de la spéciation solide des ETs. Il est en effet important de connaître la nature des principales phases minérales en présence pour définir les associations possibles avec les ETs. Dans ce travail, cette caractérisation a été effectuée par diffraction des rayons X (DRX). Ensuite, la détermination des caractéristiques des contaminations en métaux traces requiert au préalable l'analyse de différents aspects : tout d'abord, les concentrations en métaux traces doivent être déterminées dans l'échantillon choisi, ici le sédiment de fond ou les MES. Une fois déterminées, celles-ci doivent être comparées au fond géochimique, dans le but de caractériser l'ampleur des éventuelles contaminations. Enfin, pour caractériser la spéciation solide des ETs, plusieurs méthodes existent, directes ou indirectes, reposant sur des approches géochimiques ou physiques.

La spéciation peut être caractérisée par voie indirecte en utilisant des réactifs chimiques, représentatifs ou non des conditions présentes dans le milieu naturel, en mesurant l'effet de ceux-ci sur le relargage des ETs en phase dissoute. On peut notamment déterminer par des extractions séquentielles (Tessier et al., 1979) et/ou parallèles (Becquer et al., 2003 ; Ettler et al., 2005), les phases géochimiques portant les métaux les plus facilement disponibles. Par exemple, la phase dite « échangeable » est généralement décrite comme la plus facilement mobilisable, et donc comme la plus toxique (Stone et Marsalek, 1996). L'avantage de ces approches indirectes est la rapidité et la facilité d'obtention de résultats, i.e. un simple dosage des métaux relargués suite à l'action du réactif est nécessaire. Ces extractions donnent accès au stock d'ETs contenus dans un compartiment géochimique (e.g. compartiment échangeable, acido-soluble, oxydable, réductible). Cependant, les résultats obtenus restent relatifs à la même gamme d'échantillons et surtout au protocole utilisé (Cornu et Clozel, 2000). Il s'agit donc d'une approche opérationnelle de la spéciation, définie par l'utilisateur. En effet, en fonction de la composition minéralogique, i.e. de la nature du sédiment étudié, les réactifs chimiques s'attaquent à des phases différentes et transforment éventuellement d'autres phases (dans le cas de

l'extraction séquentielle). En effet, il est complexe de conclure directement à propos de la disponibilité des ETs en rivière en fonction de résultats d'extractions séquentielles effectuées en laboratoire. Au contraire, les extractions parallèles modélisent des phénomènes plus simples, contrôlables et plus facilement transposables aux phénomènes éventuels qui existent en rivière.

La spéciation peut également être déterminée par voie directe, notamment par l'utilisation de (1) la microscopie électronique, associée à la microanalyse, et (2) la spectroscopie d'absorption des rayons X. La microscopie électronique couplée à la microanalyse apporte des indications sur la nature, la morphologie, la cristallinité, sur le type d'association des métaux dans ces minéraux (O'Reilly & Hochella, 2003; Hochella et al., 2005 ; Houhou et al, 2009) et donc sur la réactivité des phases porteuses de métaux traces (Barret et al., 2011 ; Hochella Jr et al., 1999). Ces observations permettent ainsi de recueillir des informations. En revanche, la microscopie électronique ne permet pas de quantifier les proportions des différentes phases porteuses détectées, et ne permet pas la détection des phases porteuses lorsque la concentration en métal est inférieure à 1 % de la masse atomique dans le réseau cristallin considéré. Cela peut poser problème notamment sur des échantillons environnementaux multiphasiques complexes où les métaux s'avèrent souvent très dilués. De plus, il est probable que certaines phases dont la taille est inférieure au micromètre ne soient pas ou peu détectées par rapport à leurs proportions réelles dans l'échantillon.

L'absorption des rayons X (XAS) sous rayonnement synchrotron permet quant à elle de connaître directement l'environnement atomique d'un métal donné, et donne des informations sur le degré d'oxydation (XANES – X-ray Absorption Near Edge Structure) et sur l'identité des atomes dans l'environnement proche de l'élément cible (EXAFS - Extended X-Ray Absorption Fine Structure) (Fig. 8) (Manceau et al., 2002 ; Brown et al., 1999 ; Voegelin et al., 2005).



**Figure 8.** Exemple de spectre d'absorption des rayons X au seuil  $L_{III}$  de l'Uranium. Sont représentées la zone du seuil (XANES), et la zone de l'après seuil (EXAFS). Le schéma (a) représente la mesure XANES, mesurant les symétries entre l'atome et ses plus proches voisins. Le schéma (b) représente la mesure EXAFS, mesurant les interférences entre les ondes émises par l'atome et celles réfléchies par ses plus proches voisins. D'après (<http://www.hzdr.de>).

La spectroscopie de structure près du seuil d'absorption des rayons X (XANES, Fig 8) étudie l'absorption d'un matériau au voisinage de son seuil d'absorption, généralement sur un intervalle de 50 eV avant à 200 eV après le seuil d'absorption. Cette technique renseigne sur la symétrie du champ électronique local autour de l'atome absorbeur et donc sur son degré d'oxydation. La spectroscopie de structure après le seuil d'absorption des rayons X (EXAFS, Fig 8) apporte des informations sur l'environnement atomique de l'élément considéré. La région d'étude s'étend généralement jusqu'à 1 keV après le seuil d'adsorption de l'atome considéré. Cette technique permet de déduire la distance des plus proches voisins rétrodiffuseurs de l'onde sphérique émise par l'atome central, et donne donc un nombre moyen de coordination de l'atome absorbeur. Contrairement au XANES, l'EXAFS nécessite un traitement des résultats dans l'espace de Fourier pour déduire les distances atomiques des plus proches voisins (Rehr et Albers, 2000).

Ces techniques ont pour avantage de permettre la détermination quantitative, et de manière non destructive (au moins en macro-faisceau) de la spéciation d'un élément dans les sédiments solides sans autre préparation que le séchage. En revanche, ce sont des expérimentations lourdes, qui nécessitent l'emploi d'échantillons de référence à collecter, et l'obtention de temps de faisceau sur synchrotron.

De plus dans l'état actuel des connaissances, et pour des échantillons environnementaux dilués comprenant diverses phases porteuses pour un même métal, cette technique ne permet pas d'assurer la présence d'une espèce en dessous de 10 % en proportion dans l'échantillon. Par ailleurs, les mesures étant effectuées sur du matériel séché, cela peut avoir une influence sur certaines phases porteuses de métaux ; c'est par exemple le cas pour les oxydes de manganèse (Ross et al., 2001).

De manière générale, les travaux publiés portant sur la spéciation solide ne présentent souvent qu'un seul aspect en fonction des approches utilisées (extractions chimiques, microscopie électronique ou spectroscopies utilisant le rayonnement synchrotron). Dans ce travail, le but a été de développer une approche pluridisciplinaire permettant d'associer plusieurs de ces techniques pour aboutir aux résultats les plus complets possibles concernant la spéciation. L'objectif est de mieux déterminer et quantifier les étapes des cycles biogéochimiques des ETs dans les environnements anthropisés. De plus, cela aboutit à une méthodologie efficace généralisable dans différents contextes de contamination.



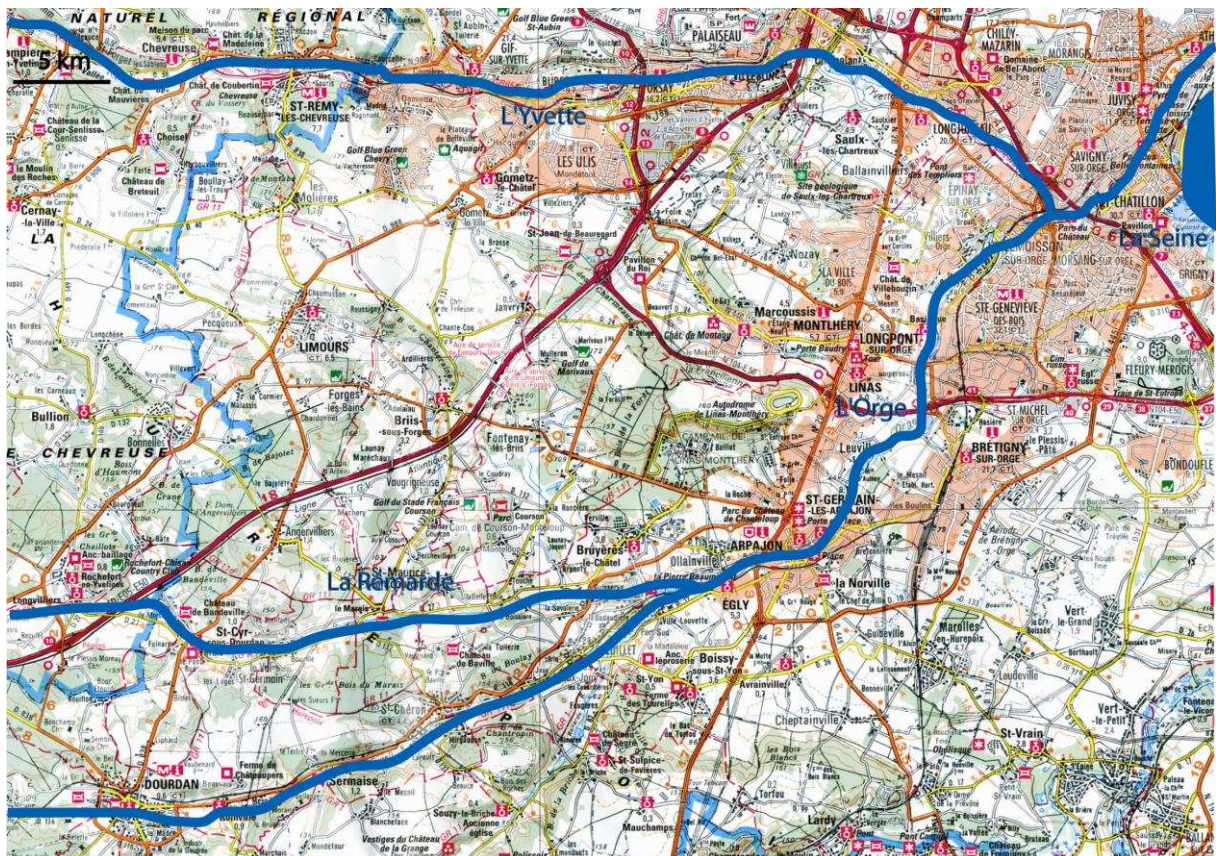
## Chapitre 2 – Site d'étude, matériels et méthodes

# 1. Site d'étude

## 1.1. Contexte

### 1.1.1. Introduction

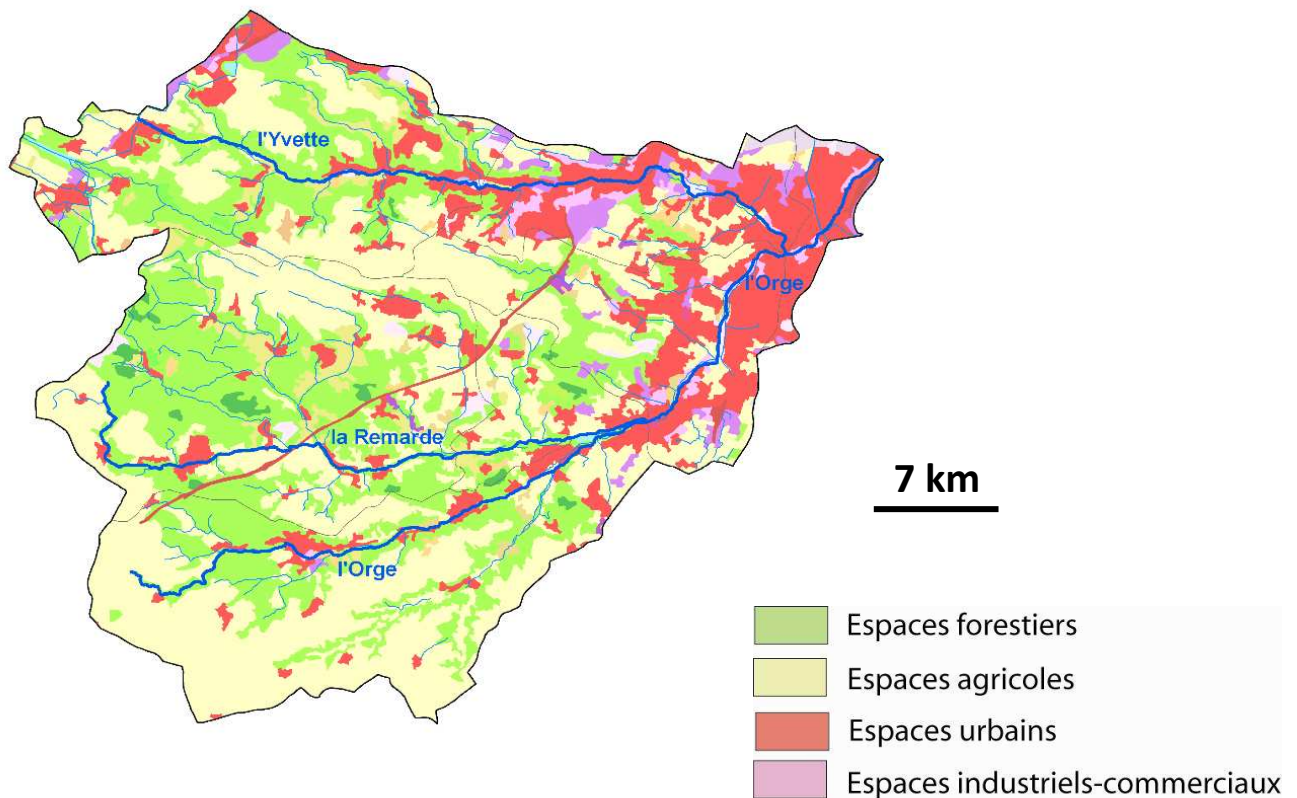
L'Orge est un cours d'eau francilien, long d'une cinquantaine de kilomètres, qui prend sa source à Saint Martin de Bréthencourt (Yvelines, 78). Il s'écoule dans le département de l'Essonne du sud-ouest au nord-est en passant au nord des plateaux de la Beauce et se jette dans la Seine au sud de l'agglomération parisienne, à Viry Chatillon (Fig. 9). Le réseau hydrographique draine une surface de 1300 km<sup>2</sup> (Meybeck et al., 1998). La Rémarde, affluent amont de l'Orge draine les plateaux de la forêt de Rambouillet et le plateau de Limours. La Renarde, autre affluent amont de l'Orge draine les versants sableux des plateaux du sud de l'Essonne. L'Yvette est un affluent majeur de l'Orge, qui draine la partie nord du bassin versant, du parc naturel de Chevreuse en amont (Ouest) jusqu'à Epinay-sur-Orge en aval (Est).



**Figure 9.** Carte topographique de la zone du bassin versant de l'Orge, présentant la localisation de l'Orge et de ses principaux affluents (La Rémarde et l'Yvette).

Le bassin versant de l'Orge est un sous bassin versant du bassin versant de la Seine, situé au sud-ouest de l'agglomération parisienne. Ce bassin versant est caractérisé par de larges contrastes dans l'occupation des sols, avec des sols forestiers et agricoles dans sa partie amont, et un gradient

d'urbanisation d'amont en aval (Figure 10). Cette organisation a motivé le choix de ce bassin versant pour notre étude. En effet, ces contrastes d'occupation des sols permettent de discriminer les apports provenant des différentes composantes suivantes : les espaces forestiers, considérés comme des espaces naturels permettent de définir le fond géochimique en métaux du bassin versant, même si quelques agglomérations sont présentes, les espaces agricoles, permettant d'identifier des apports spécifiques associés (Botta et al., 2009) et les espaces urbains. Ces derniers se présentent en un maillage de plus en plus dense d'amont en aval avec une signature clairement urbaine des rejets au moment de la jonction avec la Seine. De plus, une étude antérieure (Tessier, 2003) a permis de mettre en évidence une augmentation des rejets en métaux de l'amont vers l'aval du bassin versant quel que soit le contexte hydrodynamique, même si les sites d'études sélectionnés ne présentaient pas un maillage complet de la rivière (notamment les sites amonts).



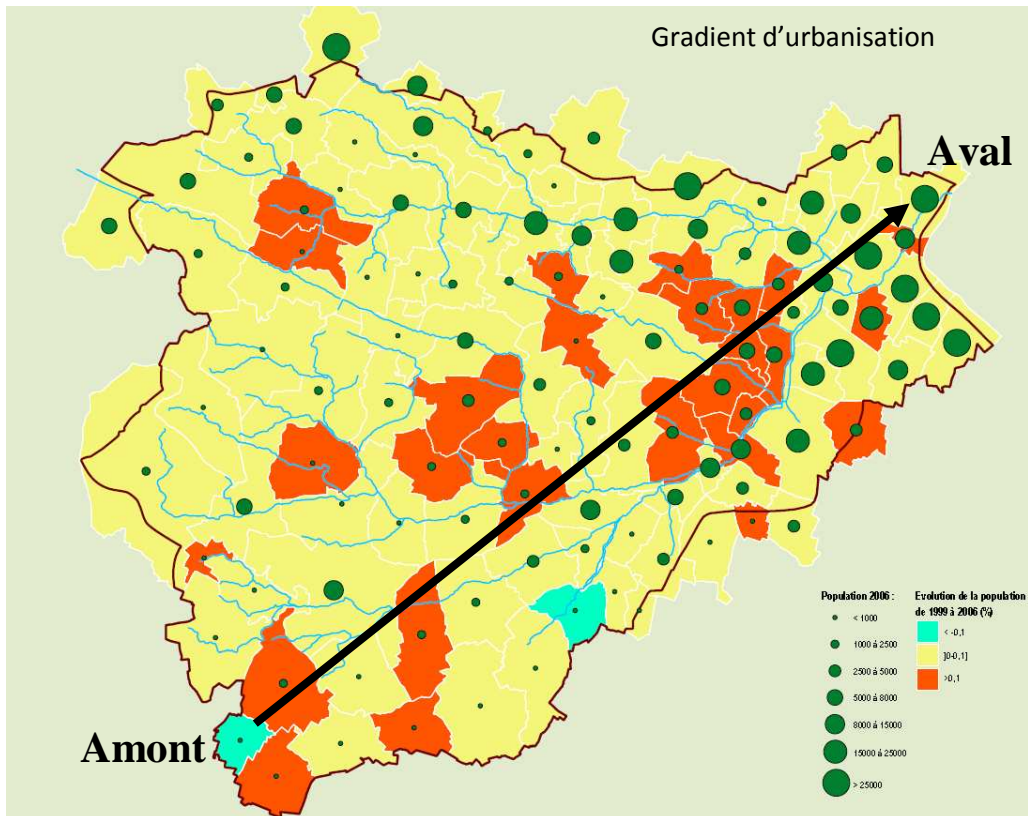
**Figure 10.** Occupation des sols du bassin versant de l'Orge. D'après les documents du SAGE Orge-Yvette (septembre 2005).

### **1.1.2. Caractéristiques du territoire**

Une grande partie des informations disponibles concernant le bassin versant de l'Orge est disponible dans le « Schéma d'Aménagement et de Gestion des Eaux Orge-Yvette » (SAGE) initialement réalisé entre 1995 et 2006, puis révisé à partir de 2010, pour aboutir à une nouvelle version en mars 2012. Le SAGE a pour but d'effectuer un état des lieux des politiques et installations reliées à l'usage de l'eau dans un territoire et de mettre au point un échéancier réaliste pour la réalisation des travaux et modifications relatifs aux recommandations de l'expertise.

La population du bassin versant de l'Orge représentait près de 763 200 personnes lors du recensement de 2006 contre 728 400 en 1999, soit une augmentation de 4,6 % en moins de 10 ans (Figure 11, SAGE Orge-Yvette révisé en 2012). L'habitat est caractérisé par la présence en majorité de maisons individuelles en amont, notamment dans les localités en expansion (par exemple à Longpont-sur-Orge). Vers l'aval, l'habitat se densifie avec l'apparition d'immeubles collectifs, comme à la jonction entre l'Orge et l'Yvette. Les vallées situées en aval de l'Orge et de l'Yvette sont marquées par une urbanisation continue et ancienne et représentent 70 % de la population du bassin versant. Au centre du bassin versant, l'urbanisation est moins dense, car elle est récente et non achevée. En effet, le solde migratoire des territoires communaux du centre du bassin versant (en rouge) est positif (Fig. 11). En 2006, les zones urbaines représentaient 29 % de la surface du territoire, et les zones boisées 26 %. Selon le premier compte rendu du SAGE (1999), la surface agricole utile représentait 42 % du territoire, et la surface agricole drainée 12 % du territoire. En amont, le parc naturel régional de Chevreuse et l'influence de ses zones boisées marquent le type de cultures (taillis et bois, oléagineux, fourrage...etc..). Sur les plateaux agricoles de la Rémarche, la dominante est aux « cultures mixtes » (céréales, colza, protéagineux). A l'extrême sud-ouest se distingue le début des grandes plaines céréalières de la Beauce. Enfin, la production de pommes de terre représente 70 % de la production agricole sur le bassin versant.





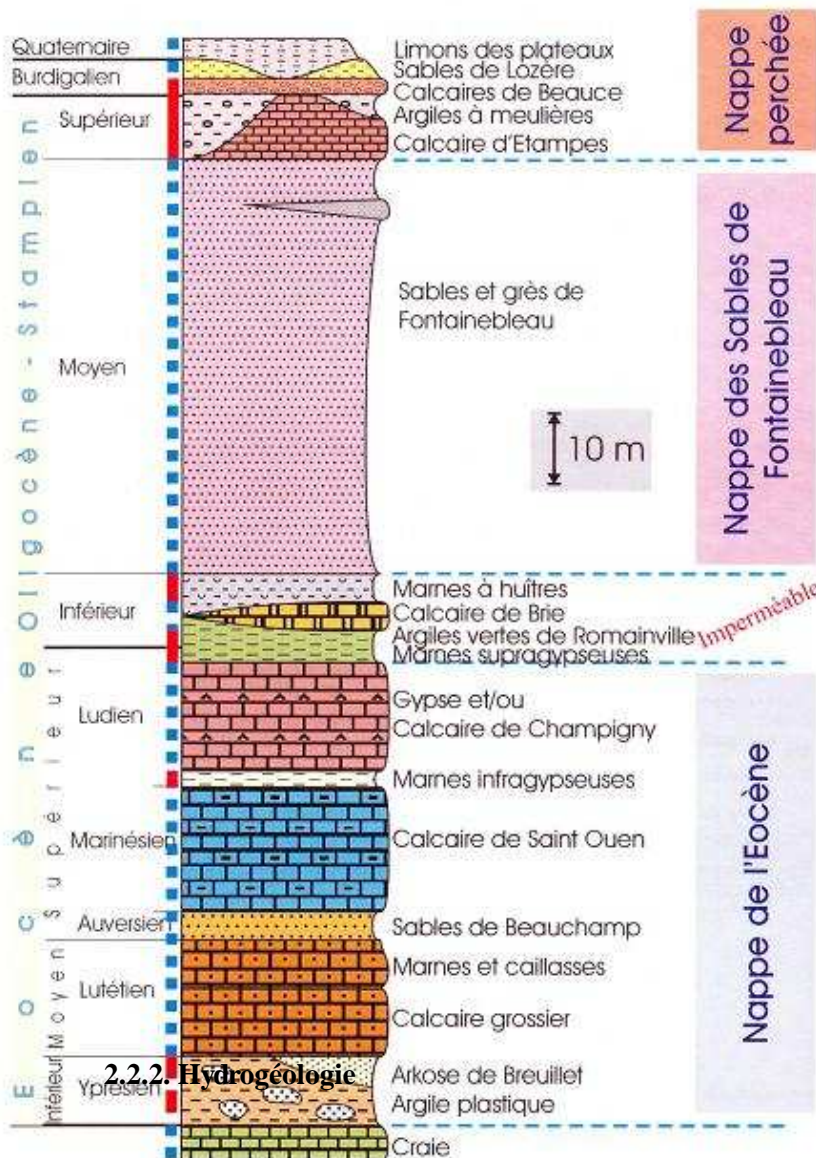
**Figure 11**– Population du bassin versant de l'orge dans les limites des communes. Modifié d'après la révision du SAGE version mars 2012 ([http://www.orgeyvette.fr/Pages/Revision/10195\\_Atlas\\_Etat%20des%20lieux\\_partie2.pdf](http://www.orgeyvette.fr/Pages/Revision/10195_Atlas_Etat%20des%20lieux_partie2.pdf))

## 1.2. Eléments de géologie et hydrogéologie

### 1.2.1. Géologie et minéralogie

La géologie du bassin versant est détaillée sur la carte géologique de MELUN éditée par le BRGM (1/80000) n°65, et cartographiée par Dolfus et al. (1968). Mise à part la couverture des limons des plateaux (au niveau lithostratigraphique) la formation la plus récente est la formation des sables de Fontainebleau, correspondant à l'étage du Stampien (Miocène ; Fig. 12). Cette formation est constituée par une masse puissante de 50 à 70 m de sable fin légèrement micacé plus ou moins pur selon qu'elle ait été affectée ou non par une pédogenèse ancienne. La formation sous-jacente dite « marnes à huitres », représente le Stampien inférieur. La succession se poursuit par les « marnes vertes », formation imperméable sur laquelle est supporté l'aquifère éocène des sables de Fontainebleau. La formation sous-jacente est la strate des marnes supra gypseuses, formation lenticulaire, qui n'est présente qu'épisodiquement. La formation suivante est une nouvelle formation aquifère essentiellement constituée de calcaire, le « calcaire de Champigny », associé ou non à des lentilles de gypse. Cette formation est la dernière formation affleurant dans le bassin versant de l'Orge (Fig. 12).

Du point de vue minéralogique, dans les calcaires et marnes du bassin versant de l'Orge on trouve de la glauconie (ensemble de minéraux argileux allant des micas aux smectites). Les marnes vertes et supragypseuses sont composées d'argiles de type illite/smectites avec accessoirement de la kaolinite, de l'attapulgite, et de la sepiolite, ainsi que de gypse ( $\text{CaSO}_4$ ). Cette formation contient également de la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ). Ces marnes sont donc particulièrement riches en Sr, Na, K et Mg. Les sables de Fontainebleau, constituant une nappe libre, présentent deux faciès : un faciès sombre qui occupait à l'origine la totalité de la formation, et qui s'est progressivement oxydé laissant place au faciès clair en partie sous l'effet des battements de la nappe. Le faciès sombre ne subsisterait que sous la forme de lentilles résiduelles à la base de l'aquifère, et serait composé de quartz, micas, argiles, carbonates, feldspaths et de minéraux accessoires comme la pyrite (Schneider, 2005). Les autres minéraux accessoires présents dans cette formation sont le rutile, le zircon, la celestite.



**Figure 12.** Log lithostratigraphique des formations géologiques du bassin versant de l'Orge. D'après Schneider, 2005.

### **1.2.2. Hydrogéologie**

L'hydrogéologie du bassin versant de l'Orge a été largement détaillée par Schneider (2005). Dans ce bassin versant, deux nappes de surface principales sont présentes : la nappe de l'Eocène, captive, comprise entre la craie et les sables de Fontainebleau, et la nappe libre de l'Oligocène des sables de Fontainebleau (Fig. 12). Au dessus de la craie, on trouve l'argile plastique (Yprésien). Il s'agit ici d'un aquiclude. On trouve en son sein des bandes sableuses avec parfois du gypse et de la pyrite.

La nappe libre de l'Oligocène, est connue pour ces fortes teneurs en sulfates (Schneider, 2005), dont la provenance est principalement liée aux interactions eau/roche avec le faciès sombre (anoxique) des sables de Fontainebleau. Les eaux de cette nappe présentent un faciès bicarbonaté calcique à sulfaté calcique. Ce sont les évolutions des teneurs en sulfates le long des lignes de courant dans l'aquifère qui permettent la mise en évidence d'interactions eaux/roches et d'un fort taux de recharge suite aux pluies. Comme mentionné précédemment, il existe une stratification géochimique entre la partie « claire » et la partie « sombre » de la nappe. Cette stratification sépare la partie supérieure de la nappe, en conditions oxiques, du faciès clair sombre, situé dans la partie inférieure de la nappe, présentant plutôt des conditions anoxiques.

## **1.3. Hydrologie de surface**

### **1.3.1. Organisation et caractéristiques de la rivière**

La vallée de l'Orge étant peuplée depuis longtemps, le fonctionnement des rivières est très marqué par l'empreinte des activités humaines. L'Orge est une rivière de petite taille en comparaison de la Seine. La rivière en elle même représente une cinquantaine de kilomètres mais draine avec ses affluents l'équivalent de 395 km de cours d'eau sur le bassin versant. La géomorphologie du bassin versant est caractérisée par un relief à fortes pentes des plateaux jusqu'aux vallées, pouvant provoquer un régime torrentiel lors des orages d'été. La largeur du lit mineur de l'Orge varie de 1 à 8 m (d'amont en aval). Au niveau du bassin versant, 31 % des lits mineurs des rivières ont une largeur inférieure à 2 m tandis que 50 % présentent une largeur comprise entre 4 et 8 m. La profondeur de l'eau est comprise entre 0.1 m et plus d'1 m, mais sur environ 50 % de la rivière (surtout en amont) la colonne d'eau ne dépasse que très rarement 10 cm. On peut donc voir que la quantité d'eau est relativement faible en comparaison des infrastructures présentes sur le bassin versant. Cela expose donc les rivières à de fortes pressions, notamment anthropiques. De plus, en période d'étiage, lorsque l'écoulement est lent, les eaux sont moins oxygénées et les sédiments s'accumulent sur le fond, induisant des conditions réductrices, notamment dans certaines zones où la rivière s'élargit pour former des bras morts.

### **1.3.2. Assainissement et eaux de surface**

En milieu urbain, les principales sources de métaux sont principalement le ruissellement sur les surfaces urbaines et celles liées aux usages domestiques de l'eau potable et de l'assainissement.

L'ensemble du territoire est couvert par 10 syndicats d'assainissement (SAGE 2006) et dispose de 49 stations d'épurations domestiques communales et 14 domestiques privées dont la majorité se situe sur la partie amont.

Les réseaux d'évacuation des eaux sont en grande partie de type séparatif et seuls quelques tronçons de réseaux communaux demeurent en unitaire. Lorsque les branchements sont non conformes cela peut provoquer des rejets d'effluents domestiques ou eaux usées, directement dans le milieu naturel sans traitement, ou, dans le cas inverse, une surcharge des collecteurs des réseaux de traitement d'eau, ainsi qu'une plus forte quantité d'eau à traiter à la STEP. On note que l'usage du réseau séparatif provoque le relargage direct des eaux de ruissellement en rivière, avec la pollution associée, notamment en ETs. De plus, les systèmes de collecte des eaux usées peuvent présenter des dysfonctionnements. Lors de forts événements pluvieux, il est en effet possible d'observer un déversement direct des eaux dans la rivière et des arrivées de forts débits aux stations d'épurations, qui ne peuvent pas toujours le prendre en charge.

Dans le bassin versant de l'Orge, l'état des lieux du SAGE de 2002 faisait état d'un taux de non conformité de l'ordre de 30 à 50 % des branchements entre réseaux unitaires et séparatifs. Cependant, des initiatives des syndicats de gestion ont été prises localement pour accélérer à la fois les contrôles et les réhabilitations sur les branchements privés et publics.

Lorsque les nappes souterraines sont hautes en période hivernale (i.e., hautes eaux), on observe également l'infiltration des eaux météoriques dans les réseaux, provoquant une surcharge et entraînant éventuellement une surverse dans le milieu naturel.

Certaines communes du bassin versant ont choisi de généraliser des installations de type « assainissement non collectif », correspondant à des structures qui doivent être régulièrement vidangées et soumises à un contrôle de l'Etat tous les 10 ans. Les installations qui s'avèrent non conformes peuvent polluer plus ou moins durablement les eaux superficielles. Ces dernières peuvent être finalement entraînées vers la rivière, engendrant des rejets de substances polluantes. Le SAGE estime que seulement 50 % de ces installations sont conformes et sur les 50 % non conformes, seules 20 % auraient un impact réel sur le milieu récepteur.

Pour évaluer la présence de contaminants dans ces rejets (ETs), des prélèvements ont été effectués en sorties de buses se déversant en rivière à proximité de nos sites de mesure (voir 2.4).



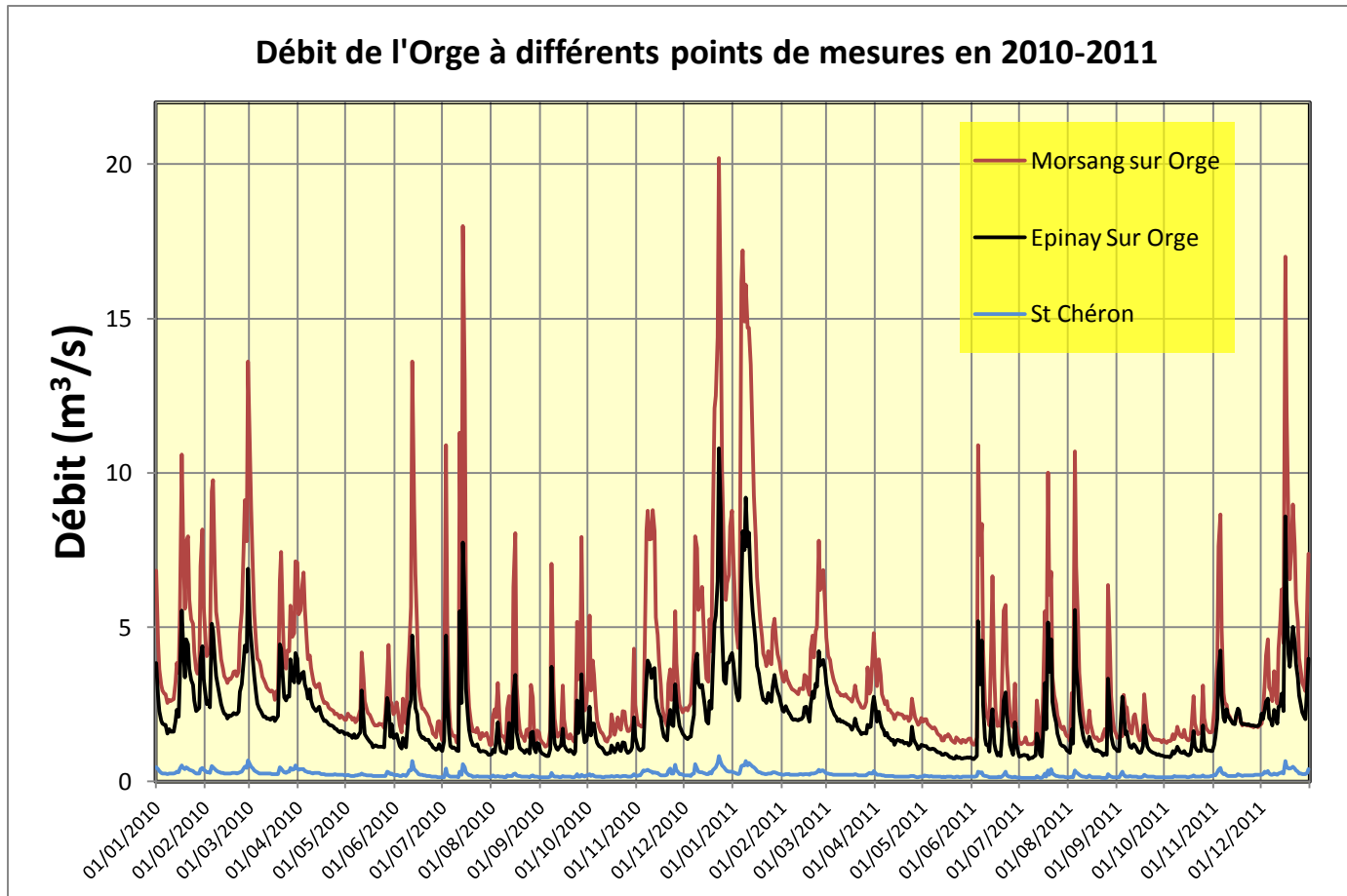
### 1.3.3. Hydrodynamique – Régime hydrologique

Il existe sur l'Orge différentes stations de mesures des débits : Saint-Chéron (station 1), Epinay-sur-orge (station 2) et Morsang-sur-Orge (station 3), intégrant respectivement de plus en plus de débit. Ces données de débits sont disponibles pour le public sous la forme de débits journaliers moyens sur le site [www.hydro.eaufrance.fr](http://www.hydro.eaufrance.fr). Lors de cette étude, les prélèvements ont eu lieu sur les années 2010-2011. A la station 1, le débit minimal enregistré durant cette période de deux ans est de 0,115 m<sup>3</sup>/s (22/08/2011), et le débit maximal de 0,829 m<sup>3</sup>/s (23/12/2010). A la station 2, le débit minimal enregistré était de 0,726 m<sup>3</sup>/s (02/06/2011) et le maximal était de 10.8 m<sup>3</sup>/s (23/12/2010). A la station 3, le débit minimal enregistré était de 1,13 m<sup>3</sup>/s (04/09/2011) et le maximal était de 20,2 m<sup>3</sup>/s (23/12/2010). Ces différences dans les extrêmes de débits d'une part, et le fait qu'ils apparaissent à des dates différentes d'autre part, montrent des différences dans la répartition des précipitations dans les différents sous bassins versants du territoire ainsi que le fait qu'en milieu urbain le parcours de l'eau est canalisé par différents ouvrages hydrauliques. En effet, rien que le long de l'Orge, on dénombre une cinquantaine de structures (seuils, vannes, clapets, latéraux) qui permettent de réguler le niveau des eaux, et qui provoquent donc des modifications dans l'écoulement des eaux en régime d'étiage comme en régime de crue. Ces structures sont également à l'origine du faible débit relevé, tout du moins dans sa partie aval, entraînant un déficit dans la fraction grossière des sédiments, et privilégiant plutôt les fines, qui ont de fortes affinités avec les métaux du fait de leur grande surface spécifique.

Lors de cette étude, les prélèvements en rivière ont eu lieu aux quatre dates suivantes réparties le long d'une année hydrologique : 03/06/2010 – 27/09/2010 – 31/01/2011 – 28/04/2011. Les débits associés sont indiqués dans le tableau 2. On peut observer que les campagnes 1 et 4 ont été effectuées en étiage tandis que les campagnes 2 et 3 ont été effectuée en situation de hautes eaux, bien qu'elle ne représentent pas un débit maximum (Figure 13).

Q(m <sup>3</sup> /s)	St Chéron	Epinay	Morsang
1 - 03/06/2010	0,194	1,3	2,15
2 - 27/09/2010	0,217	3,48	7,93
3 - 31/01/2011	0,242	2,54	3,59
4 - 28/04/2011	0,151	1,05	1,83

**Tableau 2.** Dates des prélèvements et débits associés en rivière aux trois points de mesure disponibles.

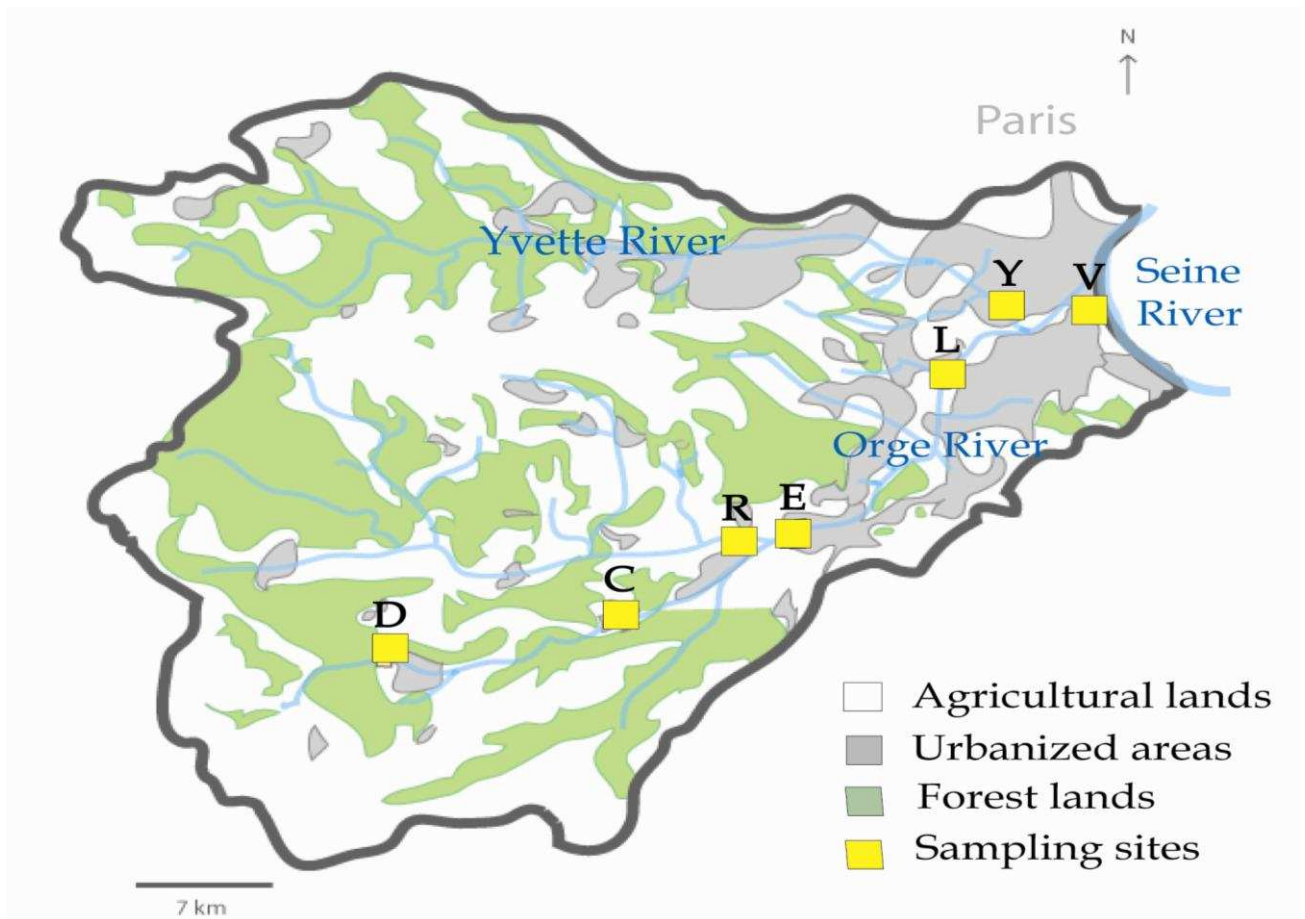


**Figure 13.** Hydrogramme des débits moyens journaliers aux trois points de mesure du débit décrits précédemment durant les années 2010 et 2011. Saint Chéron se situe en amont, Morsang et Epinay en aval du bassin versant.

#### 1.4. Choix et description des sites

Le choix des sites s'est en partie basé sur les travaux de Tessier (2003), et des sites ont été ajoutés afin de mieux mailler l'amont du bassin versant, correspondant à différents usages du territoire (Fig.14). Ainsi, le site le plus en amont se situe à l'endroit où l'Orge entre dans la ville de **Dourdan** (site « **D** »), ce qui constitue le premier point urbain après sa source. Le site se situe non loin d'une retenue d'eau, la rivière présentant une largeur d'environ 4 m et une profondeur de quelques dizaines de centimètres. Lors de chacun des prélèvements, le fond était plus ou moins envasé de limons selon la saison. Le second site de prélèvement est situé à **St Chéron** (site « **C** »), à proximité d'un gymnase. A cet endroit l'Orge est un cours d'eau de petite taille (environ 2 m de largeur), et la hauteur d'eau est comprise en 10 et 50 cm. Le débit était toujours supérieur à celui de Dourdan et les sédiments de fonds correspondent à la géologie de surface dominante : la formation des sables de Fontainebleau. Les sédiments de fond présentent donc très peu de particules fines. Le troisième site se situe sur la **Rémarde** (site « **R** »), affluent de l'Orge qui draine un plateau à dominante agricole. Le site se situe à l'intersection de la Rémarde avec la départementale 116 (Fig. 9). A cet endroit, la rivière est relativement large (environ 7 m) et profonde (> 1 m). Le fond est également envasé. Le quatrième site

se trouve à **Egly** (site « **E** ») après la confluence entre la Rémarde et l'Orge, en face du camping municipal. A cet endroit, la rivière est divisée en nombreux biefs, et l'on relève également la présence de nombreux plans d'eaux et zones inondables. La rivière est large de 6-7 m et la profondeur ne dépasse pas le mètre. Cette zone présente un faible débit du fait de la multiplication des canaux ainsi qu'une forte accumulation de sédiments au niveau des berges (environ 1 m de vase dans le lit de la rivière, parfois exposé en surface lors de l'étiage). Juste en aval de ce site et lors des quatre campagnes de prélèvement, nous avons prélevé l'eau qui se déversait d'une buse directement dans la rivière. Les échantillons de ce rejet seront par la suite nommés (« **E<sub>R</sub>** »). A quelques centaines de mètres en aval de ce site, une importante station d'épuration a été construite et mise en service au cours de ce travail. Celle-ci était fonctionnelle lors des campagnes 3 et 4. Le site suivant, plus en aval, se situe à proximité de la station de jaugeage SIVOA à **Longpont-sur-Orge** (site « **L** ») au centre d'un espace vert à l'intersection entre l'Orge et la D25. A ce site, la rivière fait environ 6 m de large et la profondeur peut atteindre jusqu'à 1 m environ. Le site suivant se situe sur le dernier affluent de l'Orge avant qu'elle rejoigne la Seine : l'**Yvette** (site « **Y** »). Ce site permet de mieux comprendre la part des flux amenés par cet affluent de l'Orge, et a aussi été choisi car il se situe non loin de la confluence à proximité de l'autoroute A6. La rivière est relativement large (environ 8 m) et profonde (> 1 m) et présente généralement un débit important. Au cours d'une des campagnes, une buse déversant de l'eau directement dans la rivière a été échantillonnée sur la partie extrême aval de l'Yvette non loin de nombreuses barres d'immeubles et l'échantillon sera noté par la suite « **Y<sub>R</sub>** ». Le dernier site d'échantillonnage se trouve à **Viry-Châtillon** (site « **V** ») dans une branche canalisée de l'Orge. La rivière à ce niveau fait environ 4-5 m de large et le niveau d'eau est rarement supérieur à quelques dizaines de cm. Ce site a été choisi car il se situe dans une zone urbaine très dense directement au contact des routes et habitations. A ce site ont été également prélevées des eaux d'égouts (« **V<sub>E</sub>** ») dans une bouche d'égout de la rue adjacente au cours d'eau, ainsi que des sédiments de routes (« **RDS** »).



**Figure 14.** Localisation des sites de prélèvement en fonction de l'occupation des sols.

## 2. Méthodes d'investigation des contaminations aux métaux traces

### 2.1. Echantillonnage

Quatre campagnes de prélèvements ont été effectuées sous différentes conditions hydrodynamiques, qui diffèrent essentiellement par les variations saisonnières du cycle hydrologique (cf § 2.3.2). Lors de chaque campagne de prélèvement, et à chaque site, 35 l d'eau environ ont été prélevés au niveau du centre de la rivière et à une profondeur inférieure au mètre. Ce type de prélèvement entraîne des approximations sur les proportions de MES de différentes natures du fait de la répartition des vecteurs vitesse dans une section de la rivière, mais étant donnée la faible largeur de l'Orge au niveau des points de prélèvement, on peut estimer que le volume prélevé est représentatif de l'ensemble de la section. Lors de cette étude, les mesures ont été effectuées à la fois sur le compartiment dissous ( $< 0,45 \mu\text{m}$ ), et sur le compartiment particulaire ( $> 0,45 \mu\text{m}$ ), ou MES.

Pour l'analyse du compartiment dissous, plusieurs aliquotes ont été prélevées :

- une aliquote d'eau filtrée ( $0,45 \mu\text{m}$ ) et acidifiée ( $\text{HNO}_3$  concentré) directement sur le terrain a été systématiquement prélevée pour l'analyse des cations majeurs, mineurs et traces dissous par absorption atomique, ICP optique ou ICP-MS,
- une aliquote d'eau filtrée non acidifiée pour la mesure des anions par chromatographie ionique.
- une aliquote (15 ml) pour l'analyse des isotopes stables de l'eau, et un litre acidifié ( $\text{HCl}$  concentré) pour les mesures des isotopes du soufre,

Les mesures du pH, conductivité et température de l'eau ont été également effectuées sur le terrain, directement en rivière.

Outre ces échantillons prélevés en rivière, de l'eau a été prélevée au niveau de sources de contaminations potentielles : ainsi, au site « Egly », des échantillons d'eau ont été systématiquement prélevés au niveau de rejets de ruissellement. A « Viry » des échantillons correspondant à l'assainissement ont également été prélevés au niveau d'une bouche d'égout. Enfin, au site « Yvette » des prélèvements ont été effectués en sortie d'un tuyau, qui mélange des eaux de ruissellement et des eaux d'assainissement. Ces prélèvements ont pour but de caractériser la géochimie de sources potentielles de masses d'eaux contaminées en rivière.

Pour récupérer les MES contenues dans les 35 l d'eau prélevés à chaque site, une filtration a été réalisée (Fig. 15) sur des filtres en nitrate de cellulose ou en acétate de cellulose, dont le seuil de coupure est de  $0,45 \mu\text{m}$ . Comme la spéciation solide de certains métaux peut s'avérer sensible aux conditions redox, i.e., aux conditions d'oxygénation durant la filtration (Priadi et al., 2012), chaque filtre a été séché sous atmosphère inerte après accumulation des MES et la matière solide a ensuite été

conservée dans une boîte à gants sous flux d'azote. La mesure du taux de matière en suspension dans les eaux a été réalisée soit en calculant la matière totale récupérée sur l'ensemble du volume filtré, soit en étendant les résultats obtenus pour une aliquote d'1 l d'eau.

Lorsque les sites le permettaient, des prélèvements de sédiment de fonds ont été effectués, correspondant au dix premiers cm à l'interface sédiment/colonne d'eau dans le but d'étendre la compréhension de la dynamique des métaux entre les apports extérieurs, la colonne d'eau (dissous et MES) et le compartiment remobilisable des sédiments de fond. Dans la même optique, des prélèvements de sédiments au bord de la route (caniveaux) ont été effectués à « Viry », afin de comparer leur géochimie à celle des échantillons de MES en rivière, et pour étudier les éventuelles phases porteuses différentes.



**Figure 15.** Dispositif utilisé pour filtrer les matières en suspension contenues dans l'eau prélevée en rivière.

## 2.2. Géochimie des éléments traces

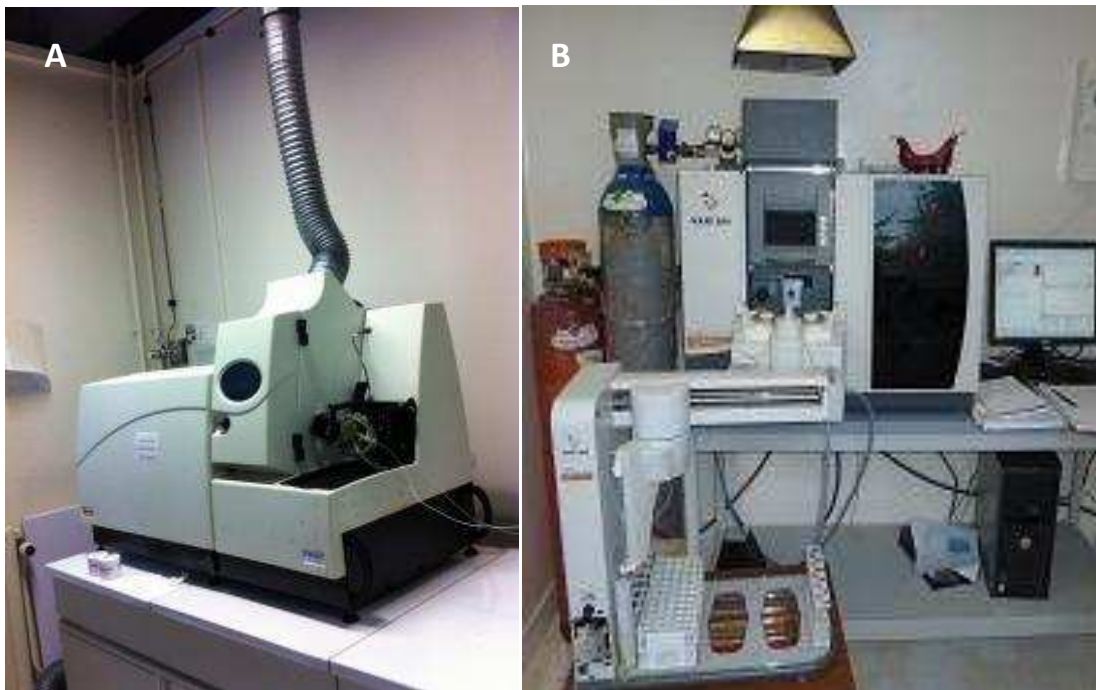
### 2.2.1. Minéralisation des sédiments

Deux méthodologies de digestion totale ont été employées : la première est détaillée dans Le Cloarec et al. (2009). Brièvement, ce protocole consiste à attaquer 100 mg de matière sèche successivement à l'eau régale (15 mL HCl(30%)/HNO<sub>3</sub>(67%) rapport 3/1) à froid, bombes fermées, puis à 90 °C en bombes ouvertes jusqu'à évaporation. La seconde attaque est effectuée grâce à un mélange de 10 mL d'HNO<sub>3</sub> (67%) et 10 mL d'HF(30%) à 120 °C jusqu'à évaporation. Enfin la dernière attaque acide utilise un mélange d'HNO<sub>3</sub>(67%)/HClO<sub>4</sub>(67%), les bombes sont chauffées à 120 °C jusqu'à évaporation puis le tout est repris dans HNO<sub>3</sub> 0,5 N pour analyse. La seconde méthode utilisée, et qui présente l'avantage d'être plus rapide, consiste en deux attaques successives de 100 mg d'échantillon à

l'aide d'un mélange HF/HClO<sub>4</sub> (respectivement 5 ml à 30 % et 1,5 ml à 67 %) à température ambiante pendant 2 heures. Ensuite, il y a évaporation à sec à 180°C, puis attaque du résidu sec à l'eau régale (HCl/HNO<sub>3</sub>) (respectivement 3,75 ml à 30 % et 1,25 ml à 67%) et chauffage à 180°C jusqu'à évaporation totale. L'ensemble est ensuite repris dans HNO<sub>3</sub> 0.5 N pour analyse. Dans les deux cas, l'efficacité des digestions a été évaluée grâce à un sédiment de référence de composition connue et certifiée (AIEA « SL1 » - Lake sediment). Dans le cas des sédiments étudiés, constitués essentiellement de phases minérales telles que le quartz, la calcite, les feldspaths, les argiles et la matière organique, l'efficacité des deux méthodes est considérée comme équivalente. Toutes les manipulations ayant trait aux minéralisations ont été réalisées en salle propre, avec du matériel approprié (Téflon), et à l'aide de réactifs chimiques ultrapurs.

### 2.2.2. Détermination des concentrations élémentaires

Les éléments majeurs en solution ou dissous (Na, K, Ca, Mg, Fe, Al) sont quantifiés par absorption atomique (AAS 240 FS Varian, Fig. 16). Les concentrations en ETs ont été déterminées par ICP-MS (Fig. 16), en utilisant un ICP-MS quadripolaire X series<sup>II</sup> avec mode CCT (collision cell technology) permettant de limiter les interférences lors de l'analyse des masses comprises entre 40 et 80. Cet instrument permet en théorie la quantification rapide et simultanée des teneurs en de nombreux éléments, allant du lithium à l'uranium. Il permet d'atteindre des limites de détection basses de l'ordre du microgramme par litre en solution.



**Figure 16.** A) spectromètre de masse associé à un plasma inductif d'argon (ICP-MS), B) spectromètre d'absorption atomique.



Les concentrations en anions ont été déterminées en chromatographie ionique (DIONEX ICS-1000) colonne AS 14 avec éluant  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  (1 mM, et 3,5 mM respectivement) en conditions isocratiques.

Dans la fraction particulaire, les concentrations totales en carbone, azote et soufre, ont été déterminées après combustion grâce à un analyseur élémentaire (CHNSO FlashEA 1112 Series analyser, ThermoQuest).

### 2.2.3. Spéciation par voie indirecte

Des extractions chimiques sélectives ont été utilisées pour déterminer la mobilité potentielle des métaux de la phase solide. Ces expériences ont essentiellement été réalisées sur des sédiments de fond prélevés durant les différentes campagnes et durant le stage d'Isabelle Collet (M1). Le choix des réactifs utilisés a été déterminé de manière à respecter au mieux les possibles variations de la physico-chimie des eaux en rivières, c'est à dire en utilisant des réactifs ayant une action extractive modérée. Cette approche qui cible les métaux facilement extractibles permet d'avoir une idée de leur biodisponibilité. En effet, les métaux les plus biodisponibles sont ceux qui sont associés aux phases extraites avec les réactifs les plus « doux ». Ainsi, la fraction « directement échangeable » a été évaluée par extraction au  $\text{CaCl}_2$  en suivant le protocole décrit dans Houba et al. (2000), réactif utilisé à la base pour déterminer les métaux phyto-disponibles. Les échantillons de sédiments de fond sont alors lyophilisés puis extraits pendant 2 h par une solution de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M à température ambiante. Le rapport solide/solution utilisé est 1/10 en masse.

Le réactif TCLP a également été utilisé (USEPA, method 1311 – Toxicity Characteristic Leaching Procedure) mobilisant principalement les phases échangeables et acido-solubles, ce qui représenterait un milieu légèrement acide, reproduisant les conditions physico-chimiques possibles en rivière. Cette solution est constituée pour 1 L de 5,7 mL de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  pur et de 64,3 mL de NaOH, puis le pH est ajusté à 4,93. Le rapport solide/solution utilisé est 1/20 en masse.

### 2.3. Analyse en composantes principales

Les concentrations élémentaires obtenues suite aux campagnes de prélèvements forment une masse de données importante. Afin de faire apparaître les corrélations entre les différentes variables chimiques mesurées aux différents sites de prélèvement (e.g., concentrations en traces et majeurs), un traitement statistique a été nécessaire. Notre choix s'est porté sur l'analyse en composantes principales (Pearson, 1901). En effet, cette technique permet de faire ressortir des tendances au sein d'une importante masse de données. Cette méthode a pour objet la description de données contenues dans un tableau échantillon-variable. Dans notre cas, les échantillons correspondent au site de prélèvement et à la campagne ( par ex., le prélèvement effectué au site « V » lors de la campagne 2 sera dénommé « V2 ») et les variables correspondent aux concentrations élémentaires, comme présenté ci-dessous.



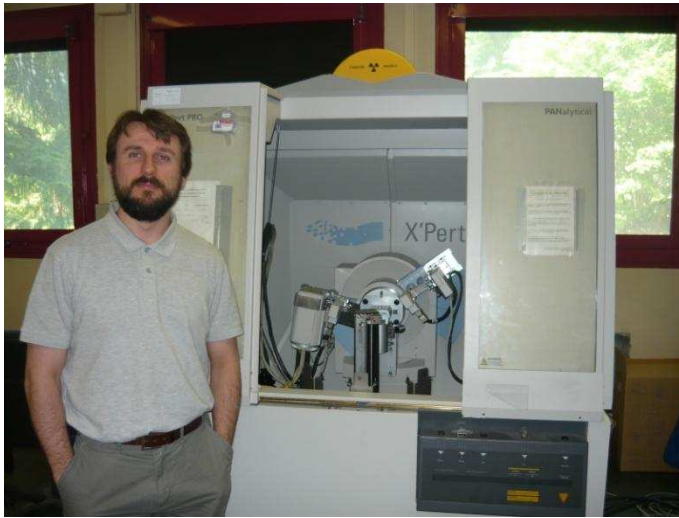
	Ca	Mg	....	Zn
D1	6.5	8.2	4.2	...
C1	...	...	...	....
...				
V4				

Pour les calculs, les mesures sont toutes considérées comme étant équiprobables, i.e. elles ont le même poids. La méthode consiste à exprimer l'ensemble des échantillons et des variables dans une base bidimensionnelle en optimisant les corrélations entre les variables. La matrice est ensuite diagonalisée et ses valeurs propres sont calculées. Le logiciel utilisé pour ces opérations est XLSTAT qui est une extension de Microsoft Excel. En fin de calcul, le logiciel renvoie finalement des facteurs (un nombre égal au nombre de variable), classés dans un ordre décroissant en fonction de la quantité d'inertie de donnée expliquée. Ainsi on peut représenter nos individus et/ou nos variable dans le plan (F1, F2) avec F1 et F2 expliquant respectivement X % et Y % de l'inertie totale des données. Cette représentation permet donc à la fois de voir quelles variables sont corrélées (pour X + Y % des données) et définissent la signification physique des facteurs. Ces variables permettent également de donner des coordonnées aux échantillons, et donc de les positionner dans le plan (F1, F2).

## 2.4. Caractérisation des phases porteuses de métaux : spéciation solide

### 2.4.1. Minéralogie, composition et morphologie des phases porteuses

La minéralogie des échantillons a été déterminée par diffraction des rayons X (DRX), sur un appareil Panalytical équipé d'une anode de cuivre et d'un filtre en nickel, sous une tension de 45 kV et une intensité de 40 mA (Fig. 17). Cet instrument permet d'obtenir des diffractogrammes représentant l'intensité du signal en nombre de coups reçus par la machine en fonction de l'angle de diffraction. La combinaison des différents pics permet ensuite de déterminer l'identité des espèces cristallines majoritaires (> 1 %) présentes au sein de l'échantillon. En fonction des quantités d'échantillons disponibles, plusieurs techniques ont été utilisées. Les échantillons dont la quantité était suffisante ont été analysés selon la technique usuelle de diffraction sur poudre. Il s'agit d'une technique où l'échantillon est broyé puis passé sous forme de poudre dans l'appareil. Lorsque la quantité de matière était faible (par ex., sur les MES) la mesure est effectuée à l'aide d'un support « zéro bruit de fond ». L'échantillon est mélangé à de l'éthanol, passé aux ultrasons, puis une goutte du mélange est déposée sur le support pour analyse après séchage.

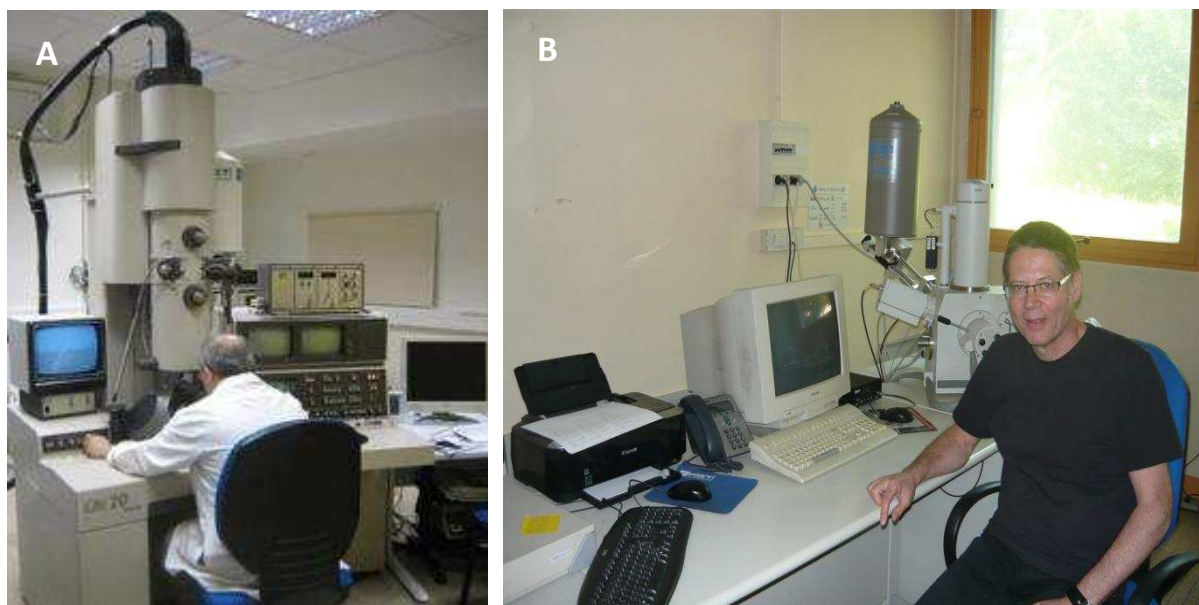


**Figure 17.** Photographie du diffractomètre à rayons X (Laboratoire IDES)  
Responsable : Serge Miska.

Des éléments de spéciation solide des métaux peuvent aussi être apportés par observation en microscopie électronique. Des observations ont ainsi été effectuées en microscopie électronique à balayage (MEB) et en microscopie électronique à transmission (MET) (Figure 18). Les observations MEB ont été réalisées à l'aide d'un MEB FEI XL 30 doté d'un détecteur de rayons X en Germanium. Ce MEB permet d'obtenir des images de la morphologie des particules avec une précision de quelques micromètres (en électrons secondaires) suite à l'excitation de l'échantillon par un faisceau d'électrons. En électrons rétrodiffusés, la résolution est moins élevée, permet des grossissements jusqu'à l'échelle d'une cinquantaine de microns, afin de faire ressortir via une échelle de brillance, les particules contenant des éléments lourds. D'autre part, ce MEB est équipé d'un système de détection de spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS). Ce système de détection permet une analyse chimique semi-quantitative des phases minérales examinées et donc de remonter à leur composition. Au MEB, l'analyse de la surface de l'échantillon est une donnée essentielle pour obtenir une bonne stœchiométrie, or comme nous travaillons sur des échantillons en poudre sur plots, les résultats sont indicatifs mais ne donnent pas la stœchiométrie exacte du minéral. La tension d'accélération généralement utilisée durant les expériences était de 25 kV. Pour les observations au MEB, les échantillons de MES sont déposés après passage aux ultrasons dans l'éthanol sur un plot recouvert d'une surface adhésive en carbone. Ce plot est ensuite métallisé au carbone, pour permettre aux échantillons de conduire le faisceau d'électrons, et analysé.

Les analyses MET ont été effectuées à Nancy au Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses (SCMEM) avec Dr Jaafar Ganbaja. Le MET permet d'observer des images d'une résolution de l'ordre de l'échelle atomique dans l'espace réel, et permet également d'obtenir de l'information dans l'espace réciproque de Fourier en mode diffraction. Enfin, un spectromètre EDS

permet, comme pour le MEB, de recueillir l'information chimique, mais cette fois de manière quantitative, car la préparation des échantillons limite les effets de surface. La tension d'accélération utilisée durant les manipulations était de 200 kV permettant d'obtenir une très bonne résolution de l'analyse chimique. La préparation des échantillons se fait par passage de ceux-ci aux ultrasons dans l'éthanol, puis piégeage d'une goutte de mélange sur une grille au cuivre, ce qui permet l'observation de particules individualisées.



**Figure 18.** a) microscope électronique à transmission (SCMEM, Nancy) Responsable : Jafaar Ganbaja. b) microscope électronique à balayage (laboratoire IDES, Orsay) Responsable : Rémy Pichon.

### 2.4.2. Spéciation quantitative : analyse EXAFS

L'EXAFS (Extended X-Ray Adsorption Fine Structure) est une méthode d'analyse basée sur l'utilisation d'une lumière de très haute énergie obtenue par rayonnement synchrotron. Cette analyse consiste à exciter grâce à des photons à haute énergie les électrons d'une couche électronique donnée, au seuil d'énergie d'un atome dont on veut sonder l'entourage atomique. L'onde sphérique émise par la désexcitation des électrons vers l'état fondamental est diffractée par les plus proches voisins, ce qui génère en retour d'autres ondes sphériques. Le signal détecté résulte des interférences entre les différents photons (ondes sphériques) émises par l'atome analysé et par ses plus proches voisins. Ce signal émis est ensuite collecté par transmission ou par fluorescence. Dans ce dernier cas, la détection est réalisée par un détecteur à forte sensibilité, notamment quand l'élément à analyser (ici le zinc) est dilué dans les échantillons. Ainsi, pour un échantillon donné et pour un seuil d'excitation d'un élément donné, on obtient un spectre EXAFS correspondant à l'intensité d'émission des photons en fonction de l'énergie (Figure 8). Les données sont exploitées après traitement des spectres, et représentées en  $\chi(k)k^3$  en fonction de  $k$ , où  $k$  représente le vecteur d'onde :

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_0)}$$

La fonction  $k$  dépend de l'énergie normalisée à l'énergie  $E_0$  du seuil (Manceau et al., 2002). Ainsi, un spectre EXAFS représente la spéciation donnée au seuil d'un élément, correspondant à un taux de présence moyen d'autres atomes à son pourtour. Pour une résolution parfaite, chaque spectre est donc à priori unique pour un échantillon donné. Pour comprendre la signification de ce spectre, il faut étudier des spéciations de référence, i.e. dont on connaît l'assemblage atomique, puis par comparaison, la spéciation dans l'échantillon peut être déterminée. Il faut alors envisager des approches statistiques (e.g. analyse en composantes principales sur les spectres EXAFS (Ressler et al., 2000 ; Manceau et al., 2002 ; Priadi et al., 2012), pour trouver les espèces de références les plus susceptibles d'être présentes dans l'échantillon.

Dans ce travail, les mesures EXAFS ont été réalisées en macro-faisceau au seuil K du zinc directement sur des pastilles de MES de 5 et 13 mm de diamètre (parfois avec addition de cellulose) sur les lignes de lumières BM30B à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France) et X1 à DESY (Deutsches Elektronen Synchrotron, Hambourg, Allemagne). A DESY, les mesures ont été effectuées à l'aide d'un détecteur PIPS (Passivated Implanted Planar Silicon) à température ambiante. A l'ESRF, les mesures ont été effectuées à l'aide d'un détecteur de fluorescence au Germanium 30 éléments (Camberra) du fait de la faible concentration en métal dans les échantillons. De plus, un cryostat refroidi à l'hélium liquide a été employé lors des mesures afin de limiter au maximum la perte d'énergie disponible et d'augmenter le rapport signal/bruit via une mesure en dessous de 15 K. Compte tenu de la forte teneur en fer des échantillons de MES (4-8 % en masse), un filtre au cuivre de 3  $\mu\text{m}$  ou 6  $\mu\text{m}$  a été utilisé pour certaines mesures.

Après acquisition, les données XAS ont été normalisées en utilisant le logiciel Athena (Iffefit, Ravel et Newville, 2005) puis traitées à l'aide du programme XAFS (Winterer, 1996) pour soustraire le bruit de fond. Dans le cas des spectres présentés dans ce manuscrit, les transformés de Fourier ont été calculées entre 2 et 11 en  $k$  à partir du signal en  $\chi(k)k^3$ . Les combinaisons linéaires de spectres de références ont été calculées sur les fonctions  $\chi(k)k^3$  en utilisant la méthode des « moindres carrés » basée sur un algorithme de minimisation de Levenberg-Marquardt. La qualité du fit est estimée à l'aide du R-factor :

$$R_f = [\sum(k^3\chi(k)_{\text{exp}})^2 - (k^3\chi(k)_{\text{calc}})^2] / \sum(k^3\chi(k)_{\text{exp}})^2$$

Pour ce travail, une quarantaine de référence ont été testées, et les références finales utilisées pour les modélisations sont les suivantes : Zn(II) adsorbé sur une kgAl kaolinite à pH 7 avec un fort taux de couverture (1 % Zn) (**Zn-Al LDH/kaolinite**) ; Illite naturelle contenant 140  $\mu\text{g}$  Zn/g (**Illite-Zn**); Zn(II)

adsorbé sur de la goethite ( $1,1 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ) (**Zn-Gt**) ; Zn(II) adsorbé sur une 2-line ferrihydrite ( $3,3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ) (**Zn-Fh**) ; Zn adsorbé sur de la birnessite de synthèse (1% Zn) à pH 7 (**Zn-bi**) ; Zn(II) adsorbé sur la calcite à pH 8 (**Zn-calcite**) ; Zn(II) adsorbé sur la silice amorphe à pH 8 (~1% Zn) (**Zn-Siam**) ; ZnS amorphe, préparé en neutralisant une solution de Zn(II) avec une solution de  $\text{Na}_2\text{S}$  (**ZnS**). La référence **Zn-phytate** correspond à celle utilisée dans Sarret et al. (2002). La référence **Zn-métal** a été obtenue dans les bases de données libres d'EXAFS sur internet, et correspond à un enregistrement en fluorescence à 300 K.

Dans cette étude, la sensibilité choisie dans la modélisation est que toutes les références présentant une contribution inférieure à 10 % dans les combinaisons linéaires ont été exclues. Cela peut nuire aux critères de qualité de la modélisation ( $\chi^2$ ), mais il est impossible de prouver par EXAFS qu'une espèce est présente si sa contribution est inférieure à 10 %.

## 2.5. Caractérisation des phases porteuses de métaux : spéciation solide

### 2.5.1. Les isotopes de la molécule d'eau

La molécule d'eau est constituée d'hydrogène et d'oxygène. Lorsque l'on parle des isotopes de cette molécule, ces termes désignent l'oxygène 18, isotope lourd de l'oxygène, moins abondant que l'oxygène 16 et le deutérium (noté  $^2\text{H}$ ), isotope lourd de l'hydrogène. Quelle que soit sa position dans le cycle hydrologique, tout échantillon d'eau possède une certaine proportion d'isotopes lourds par rapport aux isotopes légers naturellement plus abondants. Dans le cas de l'eau, cette proportion dépend en majorité des processus de changement d'état. En effet, lorsqu'un échantillon d'eau liquide s'évapore, il s'appauvrit en isotopes légers, alors que lorsque de la vapeur d'eau se condense celle-ci s'enrichit naturellement en isotopes lourds. Ces changements de phases et les conditions environnementales locales caractérisent la signature isotopique propre d'un échantillon, correspondant à une certaine partition entre isotopes lourds et légers de ces deux atomes constituant la molécule d'eau.

Les résultats sont exprimés par rapport au standard VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) :

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{sample}} = \left( \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{sample}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{reference}}} - 1 \right) \cdot 1000 \text{ ‰ V-SMOW}$$

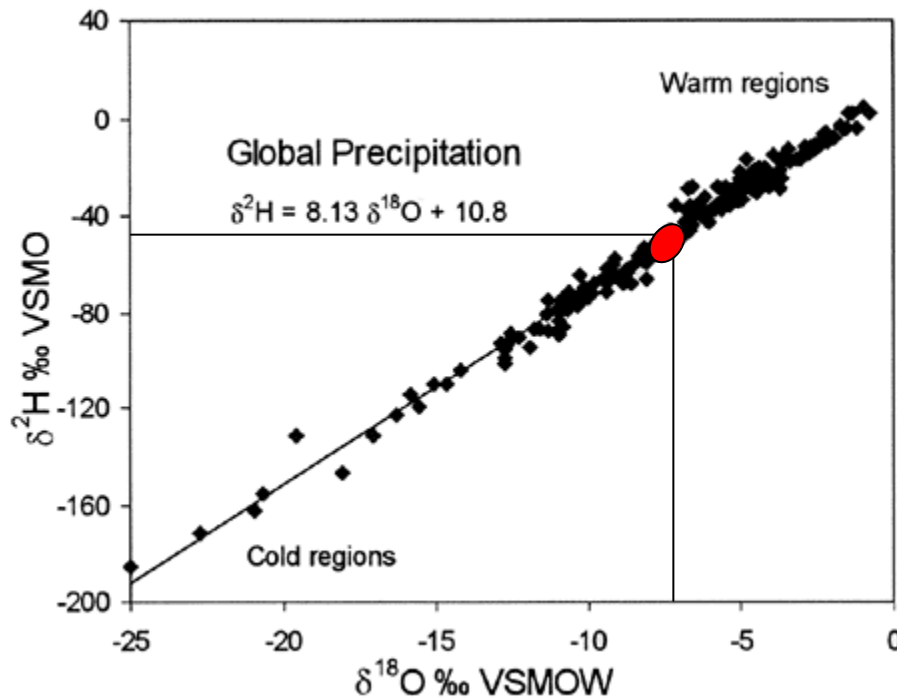
$$\delta^2\text{H}_{\text{sample}} = \left( \frac{(^2\text{H}/^1\text{H})_{\text{sample}}}{(^2\text{H}/^1\text{H})_{\text{reference}}} - 1 \right) \cdot 1000 \text{ ‰ V-SMOW}$$

L'erreur analytique associée est de 0.2 ‰ pour  $\delta^{18}\text{O}$  et de 2‰ pour  $\delta^2\text{H}$ .

Les valeurs pour les isotopes stables de l'eau,  $^{18}\text{O}$  et  $^2\text{H}$ , sont affectées par les processus météorologiques, ce qui aboutit à une signature caractéristique de leur origine. En 1961, Craig publia des travaux montrant que toutes les valeurs de  $^{18}\text{O}$  et  $^2\text{H}$  sont corrélés à une échelle globale. On parle alors de la « Global Meteoric Water Line » (GMWL) :

$$\delta^{18}\text{O} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10 \text{‰ SMOW (Craig, 1961)}$$

Cette relation reste une application globale, et il existe des variations régionales ou locales qui diffèrent légèrement de cette droite pour des raisons climatiques et géographiques. Ainsi, Craig (1961) montra que les régions les plus froides étaient associées aux valeurs les plus appauvries en isotopes lourds et vice versa (figure 19).



**Figure 19.** Global Meteoric Water Line. D'après Rozanski et al., 1993. Localisation des mesures dans les eaux de surfaces connues pour le bassin versant de l'Orge (Schneider, 2005).

### 2.5.2. Les isotopes du soufre

On compare dans ce cas les proportions de soufre 32 et de soufre 34. Ce rapport est exprimé à l'aide de la notation  $\delta$  :

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{sample}} = \left( \frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{sample}}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{reference}}} - 1 \right) \cdot 1000 \text{‰ V-CDT}$$

où CDT représente le standard en soufre 34 défini pour la troilite (FeS) du canyon Diablo. Pour cette thèse, le  $\delta^{34}\text{S}$  est mesuré dans les sulfates dissous dans les eaux de surface du bassin versant de l'Orge.

Les mesures ont été réalisées une aliquote de 11 acidifiée à pH 2 (HCl) sur le terrain pour stabiliser les sulfures dissous ( $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ ). Ensuite, le  $\text{SO}_4^{2-}$  dissous est précipité sous la forme de sulfate de baryum ( $\text{BaSO}_4$ ), par ajout de  $\text{BaCl}_2$  à ébullition. Le solide formé est récupéré par filtration. Le pH doit être maintenu acide afin d'éviter la co-précipitation de  $\text{BaCO}_3$  (Clark & Fritz, 1997). Une fois sec,  $\text{BaSO}_4$  est mixé à du graphite purifié par chauffage (50/50 en masse), puis l'ensemble est chauffé à environ 1100-1200 °C sous vide pour produire du  $\text{CO}_2$  et du CO, ainsi qu'un résidu solide de sulfure de baryum (BaS). Après conversion totale du CO, le  $\text{CO}_2$  est ensuite récupéré afin de réaliser les mesures en  $^{18}\text{O}$  des sulfates. Le BaS restant est converti en  $\text{Ag}_2\text{S}$  par dissolution et précipitation avec  $\text{AgNO}_3$ . Le précipité d' $\text{Ag}_2\text{S}$  ainsi obtenu est oxydé à 1050 °C sous  $\text{O}_2$ , et le  $\text{SO}_2$  est récupéré pour analyse au spectromètre de masse (VG SIRA – pour les isotopes de l'oxygène et les isotopes du soufre). En considérant l'ensemble de ces manipulations, l'erreur totale est au maximum de 2‰.

### 2.5.3. Les isotopes du plomb

Les mesures d'isotopie du plomb ont été réalisées sur les solutions de minéralisation des MES par ICP-QMS. En toute rigueur, ces mesures seraient plus précises si elles étaient effectuées par Thermal ionisation mass spectrometry (TIMS) ou à l'aide d'un ICP-MS multi-collecteur, mais pour nos échantillons, les différences de fractionnement et les rapports d'abondance entre les isotopes de masse 206 et de masse 207 du plomb permettent d'obtenir des résultats précis et sans équivoque (Ayrault et al., 2012). La mesure de ce rapport isotopique est effectuée dans des solutions diluée à 5 µg/l en plomb à partir des solutions de minéralisation des MES. Pour les mesures à l'ICP-QMS, la procédure suivie est celle de Gallon et al. (2006) ; cinq réplicats de la mesure ont été effectués pour chaque échantillon et un standard (NIST standard plomb NBS-981) a été analysé tous les 3 échantillons pour corriger la déviation par bracketing.

## Chapitre 3 – Comportement et partition des éléments traces en fonction de l’urbanisation le long de l’Orge



## **Introduction générale**

Ce chapitre, qui reprend un article publié dans « Journal of Hydrology » a pour but de décrire d'un point de vue statistique les données issues des quatre campagnes de prélèvements effectuées sur l'Orge en 2010/2011 aux différents points de mesures décrits précédemment. Il vise à montrer les corrélations existant entre les différents éléments chimiques, traces et majeurs, que ce soit dans la phase dissoute ou dans la phase particulaire. Il vise également à décrire quelles sont les partitions des éléments entre ces deux phases afin de comparer les comportements des différents éléments traces en contexte urbain. On peut alors mettre en évidence des origines communes pour ces métaux, ou des comportements communs, ainsi que l'influence de différents types de rejets liés au contexte urbain. Cette étude s'appuie sur l'analyse en composantes principales des données, qui permet de discriminer les différentes séries de concentrations élémentaires et d'indiquer les corrélations ou anti-corrélations entre les différents éléments traces considérés.

Cette approche statistique, qui permet une réflexion globale sur les données est à notre sens importante car elle sert de base aux réflexions ultérieures plus approfondies sur la spéciation et les sources de métaux dans un contexte géologique, hydrologique et d'occupation des sols particulier. En effet, la spéciation des métaux est en premier lieu liée à la nature des particules porteuses, qui est elle-même partiellement définie par la géologie et l'occupation des sols. De plus, nous pensons que publier des tendances et des données permet justement de faire des comparaisons avec d'autres études existantes. Ce chapitre apporte donc à notre sens des données et conclusions générales à propos des cycles biogéochimiques des métaux traces et autres éléments analysés en contextes urbanisés. Ce chapitre permet également de construire des hypothèses réalistes quant à la dynamique générale des métaux traces dans le bassin versant et leurs sources.

## **Trace element behavior and partition versus urbanization gradient in an urban river (Orge River, France)**

Pierre Le Pape <sup>1,2,\*</sup>, Sophie Ayrault <sup>2</sup>, Cécile Quantin <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire Interactions et Dynamique des environnements de Surface (IDES), UMR 8148  
(UPS11/CNRS), Bâtiment 504, Rue du Belvédère, Campus universitaire d’Orsay, 91405

Orsay Cedex, France

<sup>2</sup> Laboratoire des sciences du climat et de l’environnement (LSCE/IPSL), UMR 8212 (CEA-  
CNRS-UVSQ), Domaine du CNRS, Avenue de la Terrasse, bat 12, 91198 Gif-sur-Yvette,

France

## **Abstract**

In order to assess the spatial (i.e. multi-site) and temporal (i.e. seasonal time scale) dynamics of trace elements (TE) along the Orge River (France), the geochemistry of both suspended particulate matter (SPM) and dissolved phase ( $< 0.45 \mu\text{m}$ ) was investigated during a whole hydrological year. TE concentrations in the different compartments were discriminated using principal component analysis (PCA), which allows to highlight both correlated or opposite behaviors between major, minor and trace elements. The Orge River watershed presents a highly contrasted land use pattern, with, upstream, mainly forests and agricultural lands and, downstream, a highly dense urban area (up to 8 000 inh.  $\text{km}^{-2}$ ), in the suburbs of Paris Megacity. TE concentrations, particularly urban ones (Pb, Zn, Cu and Sb) drastically increased in both dissolved and particulate compartment due to urbanization in the Orge River catchment. This enrichment was found to be associated with a spatial increase in the dissolved contribution of TE (20 to 30% for Zn), which may lead to their increasing bioavailability and toxicity. Urban runoff and sewage releases were found to have a strong influence on the river geochemistry and PCA allows identifying the limits of urbanization influence. According to statistical analyses, the dissolved data are more representative of urban processes, i.e., spatial trends, while the particulate compartment data mainly described seasonal variability, i.e., the temporal trends. Finally, this study highlights the necessity of following both dissolved and particulate concentrations of TE to characterize accurately the contamination trends and their possible implications on urban river systems. As the actual European guidelines are only fixed for dissolved species, we show here that the SPM contamination must also be monitored to better understand the geochemical processes involved and the degree of contamination of the river.

## **Keywords**

trace elements; suspended particulate matter; urban river; principal component analysis; metal partition

## 1. Introduction

According to the United Nations forecasts (United Nations report, 2009), population living in urban areas worldwide will double by 2050, which will lead to important environmental issues, e.g. pollution management or management of urban space development (Poleto et al, 2009). During the last two decades, both concentration and centralization of population and activities in urban areas induced the concentration of infrastructures in limited spaces. Such urban areas along with a continuing expansion of technology has led to increasing mining activities for extracting many trace elements (TE) such as Cu, Zn, Pb, Cr, and Sb from the subsurface. Those trace elements are nowadays used in almost all the compartments of modern urban living (roofs structures, building paintings, car components, electronic materials among others). As a consequence, a lot of areas are strongly affected by trace metal contamination, due to mining (Audry et al., 2010), industrial (Vdovic et al., 2006), or urban activities (Irvine et al, 2009). Since the 1980's, reducing-emission policies have been established, and several monitoring techniques have appeared to quantify and follow trace metal emission (Horowitz, 2009).

In urban rivers, TE contaminations, when reaching critical loads, can be extremely harmful for ecosystems (Ahlf et al., 2009). Indeed, TE are non-biodegradable products and consequently accumulate in various compartments of the ecosystem, and may have significant impact on sensitive biota (Bourgeault et al., 2011). TE toxicity essentially depends on their chemical form (i.e., their speciation) (Brown, 1999), which strongly influences their mobility during variations of river physico-chemical conditions. Various chemical forms of TE occur in the water column: cationic, inorganic and/or organometallic forms, sorbed onto mineral surfaces (e.g., iron and manganese oxides, clays), metal alloys or incorporated into crystalline structures (Manceau et al., 2002). In the water column, ions are partitioned between the particulate phase and the dissolved phase, but are mainly carried by the solid phase, except for Ca, Mg, K and Na (Viers et al., 2009). For TE, this partition depends both on total loads and river physico-chemistry. Indeed, TE solubility is mainly influenced by parameters such as pH and by the concentration of organic and inorganic ligands in solution. The nature and size of suspended particulate matter (SPM) also play a role in the partition. Indeed, cations are more associated with the particulate phase as the specific surface increases, i.e., as grain size decreases (Benoit and Rozan, 1999). Nature of SPM also influences TE partition through the difference of reactivity between the mineralogical phases. Within the particulate phase, in such environments, TE are usually associated with iron or manganese oxy(hydro)oxides (Toner et al, 2006), clay components (Jacquat et al., 2009), calcite, or in sulfide minerals (Priadi et al., 2012).

In France, the Seine River watershed (67400 km<sup>2</sup>) includes the Megacity of Paris, has a strong population density (11.5 M of inhabitants) and more than one third of French industrial activities (Thevenot et al., 2007). This area is therefore characterized by a strong anthropogenic influence,

evidenced among others by a significant TE enrichment (Meybeck et al., 2007). In the urbanized sub-catchments of the Seine River watershed, the tributaries represent the main outlet for TE fluxes.

The study described in this article takes place at the Orge River, a sub-catchment of the Seine watershed, which was chosen for both its contrasts in land uses and high population density in Paris suburbs. In order to highlight the dynamics of contamination in such urban watersheds, the main sources of TE usually considered are: (i) atmospheric emissions due to incinerators or industrial combustion releases (Carignan et al., 2005; Sabin et al., 2005), (ii) emissions due to runoff in urban surfaces (building walls, roofs, roads...etc) (Gromaire et al., 2002), (iii) failures in domestic sewage systems (Houhou et al., 2009; Weyrauch et al., 2010), and (iv) remobilization of historical deposits by resuspension of bottom sediments (Owens, 2005).

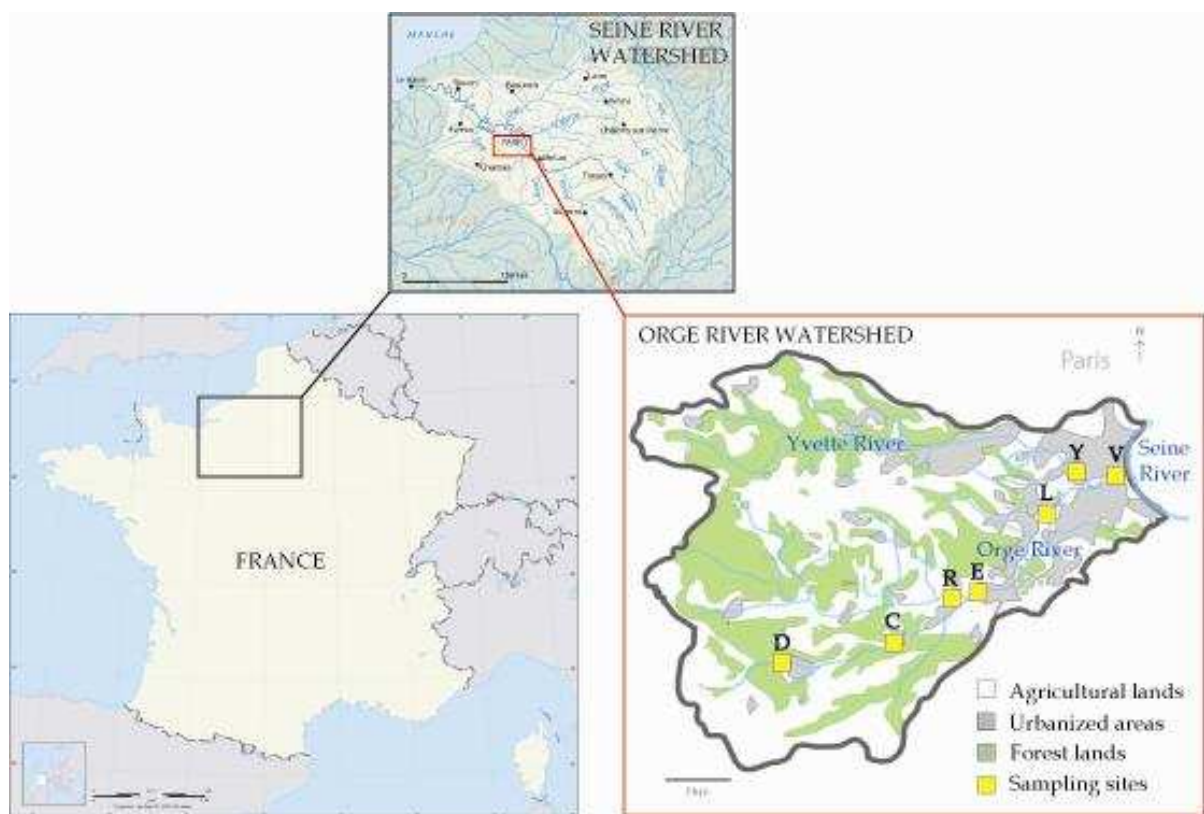
The main goal of this study was to identify spatial (i.e. multi-site) and temporal (i.e. seasonal time scale) trends of TE along the Orge River during a whole hydrological year by monitoring the geochemistry of both SPM and dissolved phase ( $< 0.45 \mu\text{m}$ ) in the water column. The monitoring of TE stocks and partition (Cu, Zn, Pb, Sb, Cr, Co) in the water column was combined with a statistical approach to discriminate data using principal component analysis (PCA) (Vialle et al., 2011), which permits to highlight both correlated or opposite behaviors between major, minor and trace elements upon a large set of data. Such multidisciplinary approach permits to get evidences about TE speciation, but also provides compared information on respective biogeochemical cycles of TE in urban environments.

## **2. Material and methods**

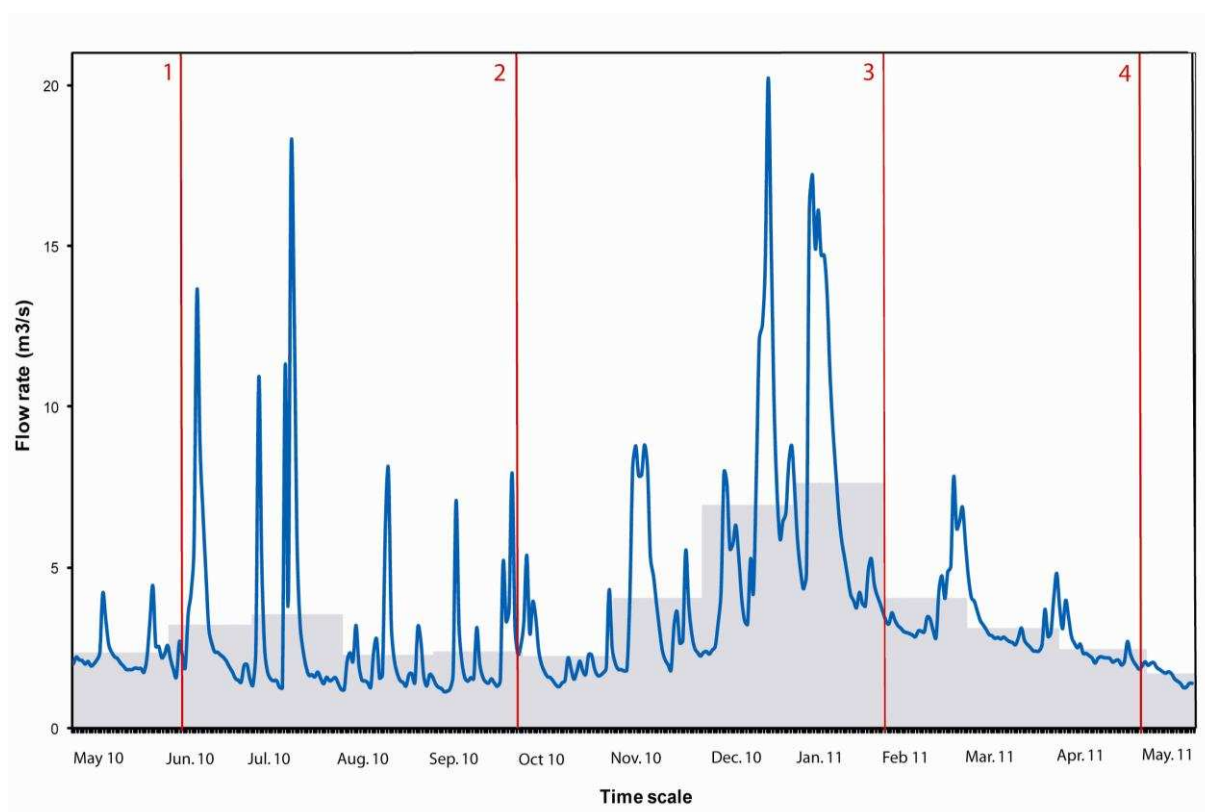
### **2.1. Study site: the Orge River catchment**

The Orge River catchment is located 30 km south of the city of Paris (Fig. 20). Four sampling campaigns were performed at the seven selected sites along the Orge River. The sampling sites were chosen to describe a gradation in urbanization influence from up to downstream in a particularly contrasted catchment. Upstream, lands consist mainly in forests and agricultural soils, whereas downstream, the population density reaches up to  $8,000 \text{ inh. km}^{-2}$ , in the suburbs of Paris Megacity (SAGE Orge-Yvette). The first upstream site, called “D” for “Dourdan” is considered to be the “natural reference” in terms of urbanization ( $200 \text{ inh. km}^{-2}$ ), even if it is also affected by atmospheric emissions or diffuse urban sources. The second site labeled “C” for “St Chéron” is influenced by a slight urban influence. The site “E” for “Egly” can be considered as a moderate urbanized area, with residential districts. Downstream, the “L”, and “V” sites for “Longpont-sur-Orge” and “Viry-Chatillon” are the most urbanized sites and the most exposed to inputs from urban water runoff. The site “R” for “Remarde” was chosen because it represents the drainage outlet of a sub-catchment

dominated by agricultural activities. Moreover, the Remarde tributary brings important flow to the Orge River (~ 50%, unpublished data). “Y” for “Yvette” corresponds to a strongly urbanized site, located close to a highway. This river represents the last important tributary to the Orge River before it reaches the Seine River. Moreover, it drains upstream the runoff waters of a large scientific campus and few industries.



**Figure 20.** Location of the Orge River catchment and of the sampling sites with their associated land uses. D for “Dourdan”; C for “St Chéron”; R for “Remarde”; E for “Egly”; L for “Longpont”; V for “Viry”; Y for “Yvette”.



**Figure 21.** Orge River hydrograph at “Viry” (from 04/2010 to 04/2011). (Blue line) - 24 hours average flowrate measured at Viry (“V” site) during the hydrological year of sampling and monthly average flowrate. (Grey columns) – Monthly averages flowrate. Numbers (1, 2, 3 and 4) and vertical lines/arrows refer to sampling campaign dates (1 – 03/06/2010; 2 – 27/09/2010; 3 – 31/01/2011; 4 – 28/04/2011) ([www.hydro.eaufrance.fr](http://www.hydro.eaufrance.fr)).

The catchment geology consists in the succession of Oligocene and Eocene layers, which are both aquifers, and are separated by marl and clay layers (10 m thickness max.) (Schneider, 2005). The Oligocene stage is essentially constituted of Fontainebleau sands with a marl/clay basis, and the Eocene stage mainly contains carbonates rocks, marls and gypsum to a lesser extent (Dollfus et al., 1968). From upstream to downstream the watershed, the Orge River digs into the Oligocene to the Eocene stratigraphy.

## 2.2. Hydrology

The Orge River is 3 to 10 meters wide and 1.5 meters deep at its maximum (SAGE Orge-Yvette). Its Strahler order is 1 upstream to 4 downstream when it reaches the Seine River. During the hydrological year considered in the study, the 24 hours average flowrate ranged from 0.2 to 0.8 m<sup>3</sup>/s upstream (measured at “C” site) and from 2 to 20 m<sup>3</sup>/s downstream (measured at “V” site) (data [hydro.eaufrance.fr](http://hydro.eaufrance.fr)). From a hydrodynamic point of view, the four sampling campaigns had relatively close flowrates, but represent different hydrological contexts (Fig. 21). The first two sampling

campaigns and the fourth campaign (1: June 2010 , 2: September 2010 and 4: April 2011) were performed under low water flow, corresponding to summer and autumn conditions in 2010, and spring conditions in 2011, respectively. The third campaign (3: January 2011) was performed under high water flow, corresponding to winter conditions in 2011 (see monthly average flowrates on Fig. 21).

## **2.3. Sampling and sample analysis**

### **2.3.1. Sampling**

Before sampling, all containers were systematically soaked in 5%  $\text{HNO}_3$ , and then rinsed three times with ultrapure water. In the field, bottles and containers were rinsed three times with the river water before sampling. Approximately 30 L of water were collected in the river about 50 cm below the surface water when possible at each site and for every campaign. The samples denoted as “ $E_R$ ” and “ $Y_R$ ” refer to runoff releases recovered from pipes, which discharge directly in river at the Egly and Yvette sites, respectively. The “ $V_E$ ” samples correspond to water recovered directly in the sewers along an urban road at the “V” site. Road deposit sediments (RDS) samples were collected in a road gutter at the “V” site.

Water and associated SPM were then filtered in laboratory with cellulose nitrate filters (Sartorius, < 0.45  $\mu\text{m}$ ) within two weeks maximum after sampling. Water samples were kept in the containers which were used for water collection and stored at 5-10 °C before filtration. Filters covered with SPM were dried and stored in a glove box under  $\text{N}_2$  inert atmosphere to preserve redox sensitive species until analysis. A 20 mL aliquot of water was filtered (<0.45  $\mu\text{m}$ ) and acidified ( $\text{HNO}_3$  0.5 N) at each sampling site for analysis of dissolved cations. Anions were measured in non-acidified filtered aliquots.

### **2.3.2. Solid phase analyses – Bulk Mineralization**

About 0.1 g of SPM was mineralized in closed Teflon vessels under hood using a heating block (Digiprep, SCP Science). For the first digestion, 5 mL HF (30%) and 1.5 mL  $\text{HClO}_4$  (67%) mixture were added in the vessel at temperature room during two hours. The sample was then evaporated to dryness at 150°C. Digestion continued using aqua regia: 3.75 mL HCl (30%) and 1.25 mL  $\text{HNO}_3$  (67%); then solutions were finally evaporated to dryness. The final step consisted in rinsing the Teflon vessels with  $\text{HNO}_3$  0.5 N (50 mL). The reagents used for the digestion were ultrapure reagents to avoid contamination. A geostandard was included in every digestion series (IAEA lake sediment SL1) to control chemical mineralization efficiency.

### **2.3.3. Analytical procedures**



TE and minor elements concentrations were determined in filtered acidified water and in mineralized solutions using an inductively coupled plasma quadrupolar mass spectrometry (ICP-QMS) (X-Series, CCT II+ Thermoelectron, France). Accuracy of ICP-QMS was checked with standard solutions including certified river water (SRM 1640a, NIST, Gaithersburg, USA). This standard was checked routinely during analysis, one for every 10 to 20 samples. Instrumental drifts and plasma fluctuations were corrected using internal standards (Re, Rh, and In (SPEX, SCP Science, France)). In order to limit interferences, analysis was performed using the collision cell technology which introduces a supplementary gas mixture of H<sub>2</sub> (7%) and He (93%) for determination of Fe, Mn, Al, Ba, Sr, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sb, and Pb concentrations. Major elements concentrations (Ca, Mg, Na, K) were measured by atomic absorption spectrometry with a VARIAN AA240FS in filtered water and in SPM mineralization solutions. Anions (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) were quantified by ion-exchange chromatography using a DIONEX ICS-1000 instrument, equipped with a AS 14 column and using HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> eluent.

In the dissolved compartment, maximum analytical error for dissolved cations measured with ICP-MS and Atomic Absorption was 5 %, and analytical error was 3 % maximum for anions measurements.

In the particulate compartment, analytical error for cation measurements was 10 % maximum, and efficiency of chemical digestion, evaluated with SL1 standard sediment was 85 % minimum.

Total C, N and S amounts (C<sub>t</sub>, N<sub>t</sub>, S<sub>t</sub>) in SPM were analyzed after dry combustion with a CHNSO FlashEA 1112 Series analyzer (ThermoQuest). Tests of reproductibility on those samples showed a maximum analytical error of 5 %.

The mineralogical composition of SPM samples was determined using X-Ray diffraction (XRD) analysis on a PANalytical X'Pert PRO diffractometer with CuK $\alpha$  radiation, and Ni filter, under a voltage of 45 kV and an intensity of 40 mA.

## 2.4. Metal partitioning

The partition between dissolved (< 0.45  $\mu$ m) and particulate TE was calculated according the following formula:

$$\% \text{ Dissolved Me} = \frac{\text{Dissolved concentration}}{\text{Particulate concentration} \times [\text{SPM}] + \text{Dissolved concentration}} \times 100$$

The metal partition between the dissolved and particulate compartments provides an indication of the evolution of the affinity of elements for the dissolved phase. Because the dissolved fraction was measured after 0.45  $\mu$ m filtration, colloids may be considered to be in the dissolved compartment.

## 2.5. Principal Component Analysis

Multivariate analysis, among them principal component analysis (PCA), is largely used in environmental studies to analyse the structure of large datasets (Sodré et al., 2005; Toscano et al., 2005). The main advantage of this technique is to offer a better visualization of concentration loads in association with each sample and for each element. This technique uses an orthogonal transformation to convert possibly correlated variables into a set of independent variables called “principal components”, which allow describing complex systems with accuracy and a better visualization. The rows of the starting data matrix for PCA analysis represent the different sampling sites at different times (i.e., 28 observations) and the columns represent the variables, i.e., the elemental concentrations. In the case of the dissolved phase, 18 variables were taken into account for the analysis (V, Cu, Sb, Zn, Pb, Ni, Fe, K, Na, Co, Mg, Cr, Mn, Ba, Ca,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ). In the particulate compartment, 19 variables were considered (Al, Na, Mn, Ca, Zn, Cd, Ba, Cu, Sb, Pb, Mg, K, Cr, V, Fe, Co,  $\text{C}_t$ ,  $\text{N}_t$ ,  $\text{S}_t$ ). Among the 28 observations considered for both dissolved and particulate phases, 7 correspond respectively to each sampling campaign (Fig.21) (June 2010, September 2010, January 2011 and April 2011). For the dissolved data, 6 observations were added to the observation diagram (Table 1), corresponding to specific releases sampled during the campaigns ( $\text{E}_R2$ ,  $\text{E}_R3$ ,  $\text{Y}_R3$ ,  $\text{V}_E3$ ,  $\text{E}_R4$ ,  $\text{V}_E4$ ). These data give potential geochemical references to compare with river water. In the particulate data, the RDS sample was added to the observation diagram. All those “added observations” were not considered in PCA calculations. PCA analyses were performed using XL STAT software (Addinsoft).

## 3. Results

### 3.1. Elemental concentrations in the dissolved compartment

The geochemistry of the dissolved compartment ( $< 0.45 \mu\text{m}$ ) is reported in Table 3. Results indicated a global increase from upstream to downstream for Na, Mg, K,  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ , which is logically correlated with the water conductivity (Table 4). During sampling campaigns, only little variations were observed in  $\text{HCO}_3^-$  concentrations, which was consistent with the range of pH values measured in the field (Table 4).

An increase in TE concentrations (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Sb, Pb) from up to downstream was observed along the Orge River (Table 3), i.e., with the urbanization intensity. TE concentrations, measured at the release points ( $\text{E}_R$ ,  $\text{Y}_R$ ) and in the urban sewage ( $\text{V}_E$ ) were higher than in the river, particularly for Cu, Zn and Sr. However, in the dissolved compartment, TE concentrations never exceeded the European guidelines values (EU water framework directive, 2000). Some TE concentrations measured at the “R” and “Y” sites were found to be more variable compared with other sites, particularly for V, Cr, Ni and Ag.

Sites	Ca	Mg	Na	K	Fe	Mn	Ba	Sr	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Sb	Pb	Cl <sup>-</sup>	NO <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
	mg.L <sup>-1</sup>										µg.L <sup>-1</sup>								
D	Range 18.2-79.4 Average 53.9	5.47-7.03 6.12	17.1-27.7 19.9	2.24-7.15 3.55	13-39 23	0.41-94 52	34-44 39	169-229 200	0.61-1.12 0.88	0.065-0.37 0.15	0.059-0.81 0.13	0.51-1.2 0.84	0.46-0.81 0.68	0.53-4.2 2.1	0.096-0.29 0.17	0.033-0.075 0.047	23.8-50.3 33.9	9.1-19.5 12.2	21.6-46.3 30.4
C	Range 70.6-82.0 Average 77.9	6.44-7.77 6.94	16.3-23.7 18.5	2.32-3.33 2.88	12-44 22	0.32-94 52	38-47 42	232-297 261	0.70-1.1 0.99	0.084-0.53 0.23	0.059-0.17 0.13	0.56-1.5 0.99	0.73-0.96 0.68	1.4-2.4 1.9	0.15-0.24 0.18	0.042-0.11 0.047	25.7-45.5 32.8	12.2-19.3 15.1	26.7-46 34.2
R	Range 53.5-82.2 Average 71.7	4.94-8.62 6.96	19-25.9 22.2	2.78-5.64 4.55	21-56 33	0.70-42 23	28-48 40	190-788 435	0.73-1.8 1.2	0.098-0.42 0.2	0.11-0.30 0.22	1.2-1.8 1.61	1.0-2.2 1.6	4.0-16 7.5	0.13-0.25 0.18	0.034-0.16 0.096	27.6-45.7 38.0	10.8-19.3 15.2	40.3-60.2 50.5
E	Range 61.4-88.0 Average 72.2	7.31-9.16 7.98	13.1-21.8 17.0	3.22-4.39 3.72	13-34 20	0.28-56 38.5	34-56 46	217-444 324	0.93-1.3 1.2	0.11-0.49 0.23	0.073-0.18 0.15	0.87-1.8 0.98	0.60-2.2 1.1	1.6-4.3 2.5	0.15-0.26 0.18	0.029-0.18 0.096	19-44.3 30.9	11.9-21.0 16.8	31.8-46.1 39.09
L	Range 63.3-110 Average 83.4	6.39-10.3 8.53	23.4-32.2 28.1	3.42-5.58 5.14	17-43 25	0.48-42 24	34-54 46	429-792 658	0.96-1.6 1.4	0.19-0.56 0.33	0.15-0.30 0.22	1.2-2.0 1.50	1.1-2.0 1.6	5.2-8.2 6.9	0.18-0.36 0.25	0.072-0.41 0.19	36.1-53.9 49	11.7-21.3 16.3	53.9-67.7 60.8
Y	Range 53.2-141 Average 88.5	6.20-11.6 9.85	20.9-33.7 28.8	3.80-5.61 4.76	16-79 37	0.54-140 54	24-49 39	468-1650 1170	0.87-1.7 1.4	0.19-1.2 0.68	0.15-0.45 0.25	0.96-2.3 1.59	1.3-2.2 1.6	5.2-7.6 6.2	0.24-0.61 0.44	0.067-0.37 0.17	24.5-55.9 44.9	5.7-18.7 11.8	60.5-104 85.7
V	Range 47.4-85.2 Average 72.7	5.22-11.7 9.27	16.0-31.05 26.4	3.41-5.72 4.59	19-45 26	0.45-64 30	25-55 44	433-1290 1030	1.0-1.6 1.5	0.16-0.80 0.41	0.16-0.34 0.23	0.9-2.1 1.55	1.4-1.7 1.6	5.2-5.9 5.7	0.23-0.44 0.34	0.055-0.24 0.14	23.5-53.2 38.3	7.42-20.7 12.8	21.6-87.7 64.3
Total Range	18.2-141	4.94-11.7	13.1-33.7	2.32-7.15	12-79	0.28-140	24-56	169-1650	0.61-1.8	0.065-1.2	0.059-0.44	0.51-2.29	0.46-2.23	0.53-16	0.096-0.61	0.029-0.41	19-56	5.7-21.39	21.6-104

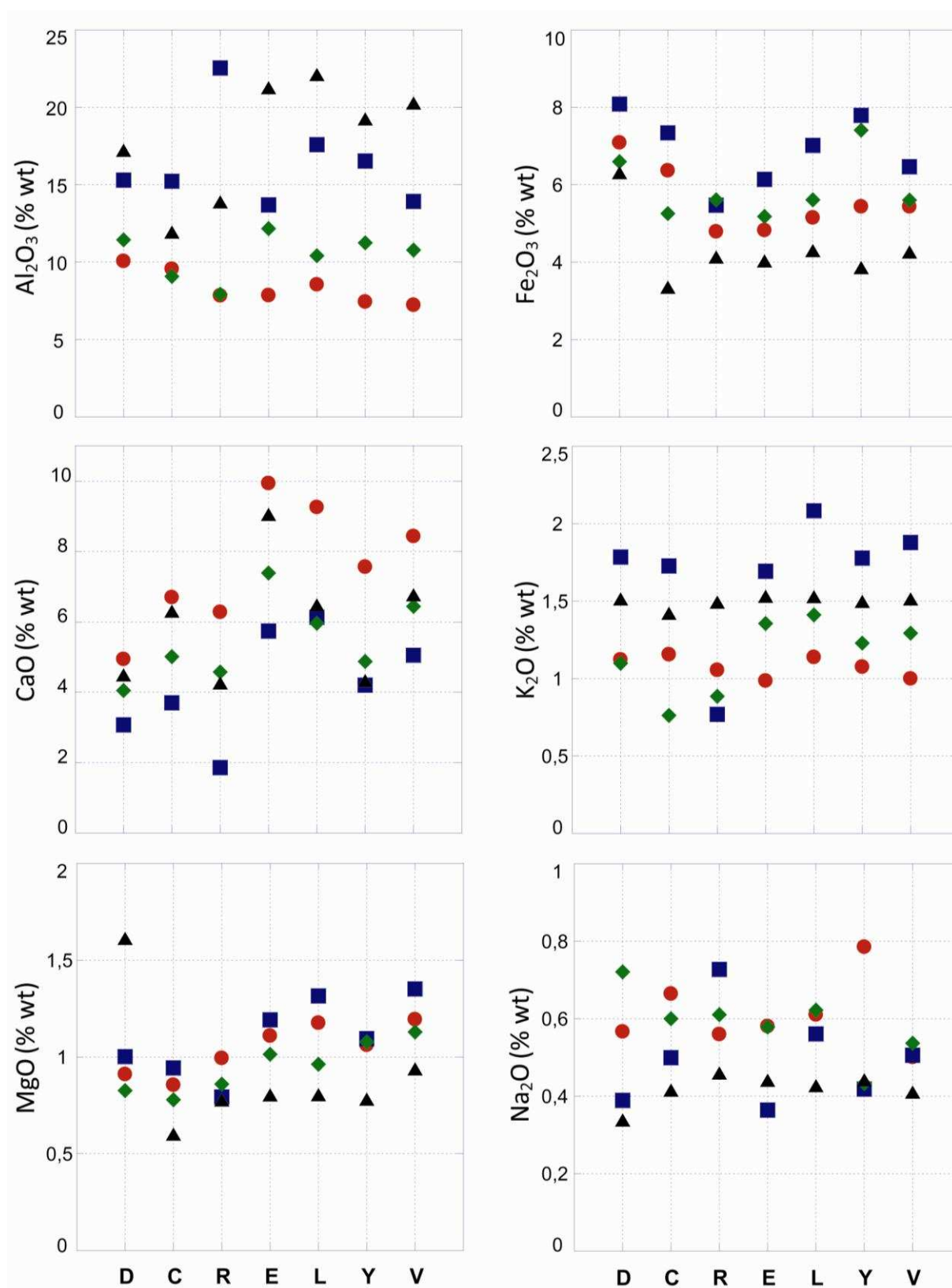
**Table 3.** Elemental concentration for trace and major elements in the dissolved compartment (< 0.45 µm). The range represents the minimum and maximum values observed for each site in the four sampling campaigns. The average represents the mean value in the four campaigns.

### **3.2. SPM composition: mineralogy and elemental concentrations**

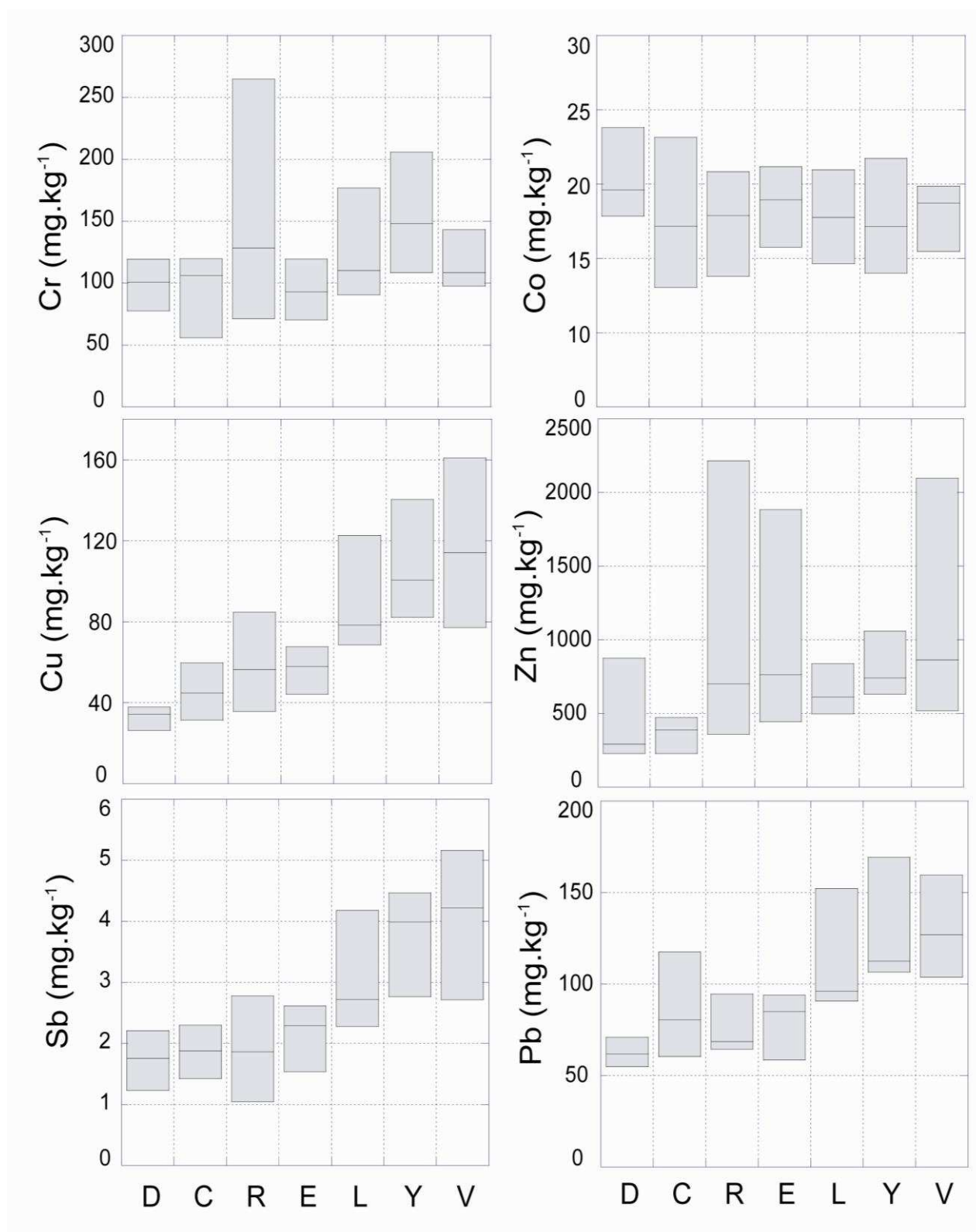
The mineralogy of SPM sampled at Viry-Chatillon (“V” site, Fig. 20) over the 4 campaigns is described in Fig. 27. The XRD patterns were representative of the SPM mineralogy of the entire Orge catchment. The dominant crystalline phases were usual primary minerals coming from silicate rocks (quartz, feldspar), primary and secondary phyllosilicates (illite, mica, smectite, kaolinite, and chlorite), and carbonates (calcite, dolomite). Crystallized iron oxides were also present in samples.

The major element composition of SPM was dominated by  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Fig 22). Potassium, MgO and NaO were also present in non negligible concentrations 0.7-2.1%, 0.5-1.7%, and 0.3-0.8% respectively. This composition mainly reflected the alumino-silicate matrix which dominates the upper part of the catchment. The CaO contribution was increasing along the Orge River (between the “C” and “E” sites), highlighting the digging of the Orge River into carbonates layers (Fig. 22). Increases in Ba concentration (up to 1 % wt, data not shown) were sometimes observed in SPM, particularly at the “C” and “Y” sites.

TE contents in the Orge River catchment SPM are indicated in the Figure 23: 227-2220 mg/kg for Zn, 26-161 mg/kg for Cu, 55-169 mg/kg for Pb. In Table 5, the concentration ranges for this study are compared with literature data for the Seine catchment. Among the studied TE, two groups can be distinguished. The first one was composed of Cu, Zn, Sb and Pb, which concentrations were increasing along the river. The variability of Zn concentrations (227 – 2220 mg Zn / kg) was high, particularly at R, E and V locations. The second group was composed of Cr and Co, which concentrations were almost constant, even if a Cr concentration increase occurred at the “R” and “Y” sites.



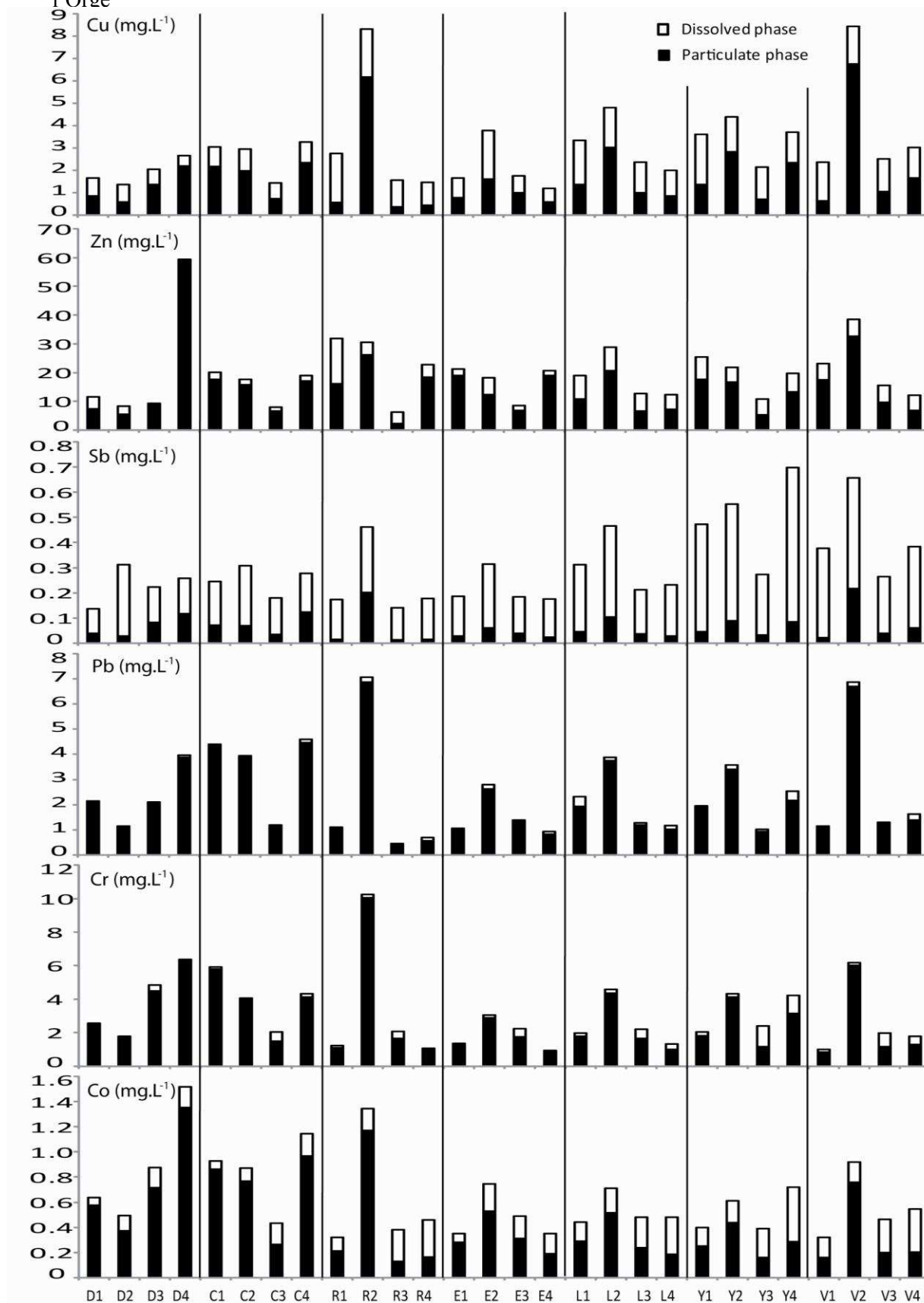
**Figure 22.** Concentration for the main major elements in the suspended particulate matter for each sampling campaign. (●) campaign 1: June 2010. (■) Campaign 2: September 2010. (◆) campaign 3: January 2011. (▲) campaign 4: April 2011. D for “Dourdan”; C for “St Chéron”; R for “Remarde”; E for “Egley”; L for “Longpont”; V for “Viry”; Y for “Yvette”.



**Figure 23.** Box plots presenting the statistics (Mean and standard deviation) of urban trace metal loads in the suspended particulate matter by sampling site above the four campaigns ( $n = 4$ ). D for “Dourdan”; C for “St Chéron”; R for “Remarde”; E for “Egley”; L for “Longpont”; V for “Viry”; Y for “Yvette”. The box represents the standard deviation and the line represents the mean value per site

### **3.3. TE partition**

Figure 24 presents selected TE partition in the water column for each site and for each sampling campaign. First, the total metal loads per liter of water showed large spatial and seasonal variability. This was due to the variability of both SPM and water fluxes over the four campaigns. However specific local releases (e.g., industrial inputs) may have occurred that could have impacted our observations. Whatever the sites, the major part of TE was carried by SPM, but the contribution of the dissolved compartment increased along the river, i.e., with urbanization (Fig. 24). This was particularly observed for Cr, Cu, Zn, Pb. For instance, the partitioning of Zn evolved from 20 to 30% in the dissolved phase along the river (Table 6 and Fig. 24). In contrast, Co, which concentrations in both SPM and dissolved fractions remained steady, showed a drastic evolution in partitioning (from 15 to 46%, Table 6) due to differences in particle concentrations. On the opposite to other metals, whatever the site, the major part of Sb was always recovered in the dissolved fraction.



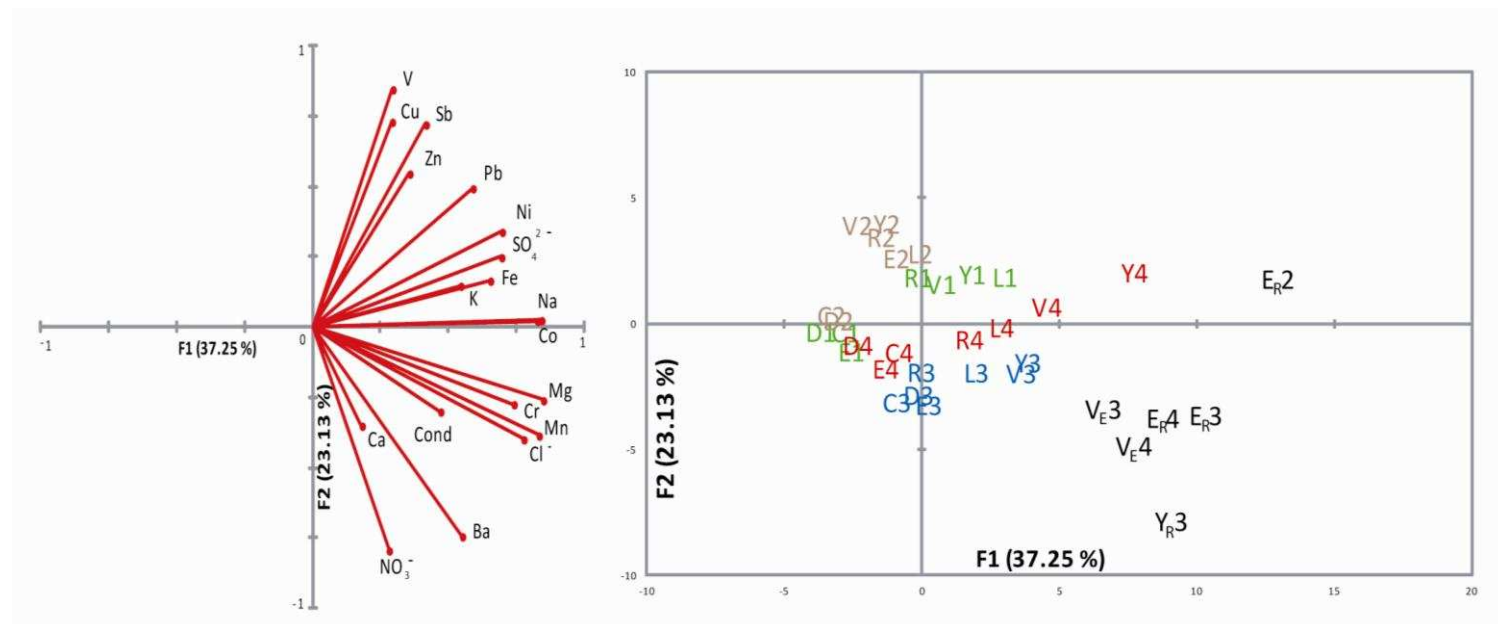
**Figure 24.** Metal partition between particulate and dissolved phases for each sampling campaigns, represented for Cu, Zn, Sb, Pb, Cr and Co, and expressed in mg of metal per liter of water.



### 3.4. PCA results

#### 3.4.1. Dissolved compartment

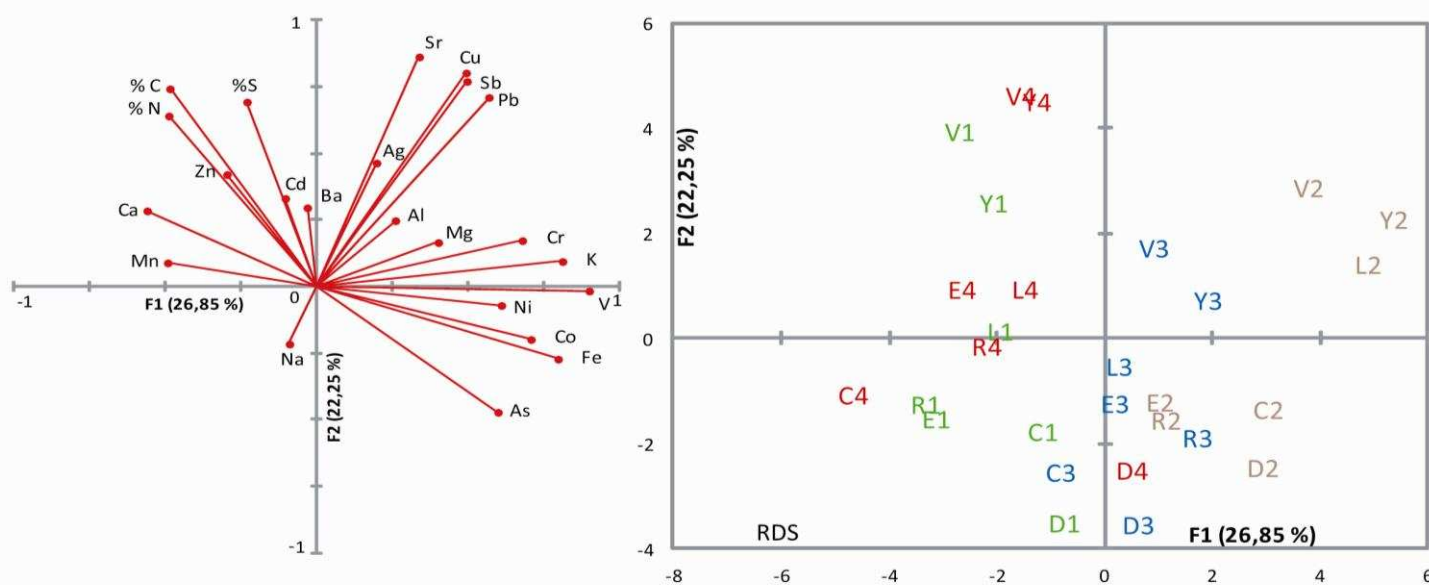
The first component (F1) accounted for about 37.3% of the total variance and the second one (F2) for 23.1% of the variance of the whole dataset for the dissolved compartment (Fig. 25). The variables which mainly contributed to the first component F1 were Na, Mg, Mn, Co and Cr. Moreover, F1 discriminated the two groups of trace metals, i.e. Cu, Pb, Sb, and Zn, and the group formed by Co and Cr, and to a lesser extent Ni. The observation diagram (Fig. 25B) brings information about spatial and temporal variability in geochemistry. Two groups can be identified with respect to the first two components, separated by the line described by the  $F1 = -F2$  equation. These two groups appeared to be separated by the urbanization level criteria (Fig. 20). Following the  $F1 = -F2$  axis, an individualization of the sampling campaigns can also be evidenced. We observed a trend from the campaigns 2, 1, 4 to the campaign 3 in the direction of the samples corresponding to “runoff releases” in river or “sewage” ( $E_R2$ ,  $E_R3$ ,  $Y_R3$ ,  $V_E3$ ,  $E_R4$ ,  $V_E4$ ).



**Figure 25.** Principal component analysis results for the dissolved compartment. Total variance explained: 60.4%. (A) Biplot representing variable correlations with respect to the first two principal components. (B) Diagram representing the position of observations with respect to the first two principal components. For each sample, the letter represents the sampling site (Fig.1) and the number represents the concerned sampling campaigns. Moreover, the campaign 1, 2 3 and 4 are represented in green, maroon, blue and red, respectively. Samples represented in black are release and sewage samples sampled at the “letter” site and during the “number” campaign. As those samples were not sampled in the river, they were not considered in PCA calculation, but only placed on the diagram through the (F1, F2) basis.

### 3.4.2. Particulate compartment

For SPM, the PCA showed that the first component (F1) accounted for about 26.85% of the total variance and the second one (F2) for 22.25% of the variance of the whole dataset (Fig. 26). As in Fig. 25A, in the Fig. 26A, there was still an opposition between Sb, Pb, and Cu and other metals behaviors (Co, Cr), but Zn, which reached particularly important loads in SPM, was not associated with other urban metals anymore. The particulate observation diagram (Fig 26B) shows differences with the dissolved compartment one, particularly at the temporal level. Indeed, campaigns 1 and 4, and campaigns 2 and 3 are associated. Those two groups are separated with respect to the first component. The second component pulls apart the urbanized downstream sites on the upper part of the diagram from the upstream sites on the lower part. As a consequence, this component could refer to an urbanization level indicator. The location of the “RDS” sample in the observation diagram shows that this sample is clearly different from the River ones.



**Figure 26.** Principal component analysis results for the particulate compartment. Total variance explained: 49.1%. (A) Biplot representing variable correlations with respect to the first two principal components. (B) Diagram representing the position of observations with respect to the first two principal components. For each sample, the letter represents the sampling site (Fig. 1) and the number represents the concerned sampling campaign. Moreover, the campaign 1, 2 3 and 4 are represented in *green, maroon, blue and red, respectively*. As the “RDS” sample was not sampled in the river, it was not considered in PCA calculation, but only placed on the diagram through the (F1, F2) basis.

## 4. Discussion

### 4.1. TE partition

The TE concentrations recorded in both particulate (SPM) and dissolved compartments were clearly higher than the average TE concentrations in many world river (Davide et al., 2003; Viers et al., 2009), but such high TE concentrations in SPM were already detected in other urban streams, for instance in Auckland catchment (Australia) (Bibby and Webster-Brown, 2005). Trace metals loads in SPM were found to be mainly higher than in the Seine River (Priadi et al., 2011) and than in another major French River: the Rhone River (Ollivier et al., 2011) (Table 5). Copper, Zn, and Pb concentrations in the Orge River catchment were comparable with those reported in the case of highly polluted rivers, like in smelting impacted ones (Audry et al., 2006; Heliosrybicka et al., 2005) and, from our knowledge, zinc concentrations in the Orge River SPM are the highest reported values for the Seine River catchment (Meybeck et al., 2004; Meybeck et al., 2007; Priadi et al., 2011; Priadi et al., 2012).

The partition results (Fig. 24) are consistent with previous studies performed in the Seine River (Priadi et al., 2011) or in the Po River (Davide et al., 2003), which are both catchments affected by urban contaminations. Other results of metal partition and total concentration obtained in comparable studies in urban watersheds (Davide et al., 2003; Hurley et al., 1996; Priadi et al., 2011) provided the same partition trends as in the Orge River catchment:  $Sb > Cu > Zn > Co > Cr > Pb$  (affinity to the dissolved fraction). In the case of both “natural” and “polluted” rivers, the partition may depend on nature and amounts of SPM and on nature of organic and inorganic ligands in both the dissolved and particulate phases. Furthermore, the amount of colloidal particles which were not quantified in these studies might also be an issue, because colloids clearly affect the partition considering filtration with a 0.45  $\mu m$  filter (Benoit and Rozan, 1999). A literature review shows that, in pristine rivers without anthropogenic pressure, when total TE concentrations are low (e.g.,  $< 10 \mu g/l$  Zn), the zinc dissolved-solid partition reaches an equilibrium (Holemann et al., 2005; Hurley et al., 1996). In another hand, in river under mining or smelting influence, when total TE concentrations are high ( $> 50 \mu g/l$  Zn), the contribution of TE in the particulate phase is always higher. Indeed, the comparison of Cu, Pb and Zn partitions in this study with those of a smelting impacted river (Visula River, Poland) (Gueguen and Dominik, 2003) shows that, even if concentrations are more than ten times higher in Poland, Cu and Zn are more enriched in the particulate compartment with respect to the dissolved one, whereas Pb presents a similar partition. Finally, in the Orge urban River, the part of the TE in the dissolved phase tends to increase (Zn, Cu) compared to mining impacted ones. Thus, it brings another evidence of specific behavior of TE in urban rivers, particularly for the urban recognized ones (Pb, Sb, Cu and Zn)

(Taylor and Owens, 2009), showing that urban activities not only affect the urban metals (Cu, Pb, Sb and Zn) concentration but also the partition between the dissolved and the particulate fraction.

Furthermore, these spatial increases for TE in both the dissolved and particulate contribution correlated with urbanization could have possible implications in terms of toxicity for biota (e.g., Bourgeault et al., 2011; Hornberger et al., 2000).

## **4.2. Processes controlling TE dynamic**

### **4.2.1. Dissolved compartment**

As concentrations measured in sewage or runoff samples were higher than in the river, those inputs could explain the concentration rise along the river. The higher variability observed at the “R” and “Y” sites, particularly for V, Cr, Ni and Ag, is probably related to both geological and landscape organizations specificity of these sub-catchments (Fig. 20), and above all linked to site-specific contamination sources. For instance, vanadium is known to be found in releases of titanium oxide industries, and many TiO<sub>2</sub> particles were found in SPM in electron microscopy (data not shown), specifically at the “Y” site.

In Fig. 25A, the F1 component discriminated urban metals (i.e. Cu, Pb, Sb, and Zn) from other metals, like Co and Cr, and to a lesser extent Ni. This represents the fingerprint of the Orge River catchment, which is consistent with the results of Fitzpatrick et al. (2007), associating a global enrichment in dissolved trace metal (V, Cr, Co, Cu, Se, Rb, Mo, Sr, Ba) to urban land uses using multivariate analysis.

In Fig. 6B, two groups of samples were separated by the urbanization level criteria (Fig. 20). As the “R” and/or “E” sites are split between the two groups depending on the campaigns, Figure 25B shows that, in this catchment, the “geochemical urbanization level signature” in the dissolved compartment began between the “C” and “L” sites as a function of the considered campaigns. As a consequence the F1 = F2 axis, combination of both components, represents the urbanization level and corresponds in the variable biplot to trace metal enrichment processes.

The second axis F1=-F2, also combination of the two components, indicates the influence of releases on river geochemistry upon urbanized sites, showing that in the dissolved compartment, the third and fourth campaigns (i.e., winter and spring samples) were more strongly influenced by runoff (“E<sub>R</sub>” and “Y<sub>R</sub>”) and/or sewer releases (“V<sub>E</sub>”). In the variable biplot (Fig. 25A), the releases signature is a high conductivity, with a larger contribution of major dissolved species.

#### 4.2.2. Particulate compartment

All SPM samples presented almost the same mineralogy, but with different contributions (Fig. 27). Indeed, the nature of minerals carried by the river flow is dependent on the river hydrodynamic characteristics and meteorological conditions. For instance, a stronger contribution of clay minerals (chlorite for instance) was detected in the “V4” sample, whereas this sample was recovered under the lower flow conditions at this site. During specific rain events, mineralogical pattern can strongly differ from low-water flow conditions (Davide et al., 2003). During low water flow conditions, the fine-grained fraction dominates the particle fluxes, and consists mainly of clay minerals for which Al is a good tracer. The large variations observed in the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  between the campaigns (Fig. 22) could be explained by the presence of many hydraulic structures which controls the flowrates in river over different sections and at different periods in the year. Moreover, in its upstream part, the Orge River owns many drainage ditches and other hydraulic structures which could be affected by local rain events. As a consequence, both flowrate and particle fluxes could have been affected, which may lead to wide variation in the amount of fine particles in the water column during the different campaigns. It has to be noted that  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content was particularly high upstream (6 – 8%) (Fig. 22). This can probably be related to the forest soils, which are particularly present in this area, or to the presence of pyrite-rich Fontainebleau sands (Schneider, 2005). The group of Cu, Zn, Sb and Pb are currently considered as urban elements (Horowitz, 2009). A continuous enrichment in Cu, Sb, and Pb was observed in SPM along the river, whatever hydrodynamics, indicating the constant and diffuse nature of those contaminations. Zn variability trend probably indicates local and/or time-constrained Zn inputs in the Orge River catchment. Cr particular behavior, with high values at the “R” and “Y” sites showed the possible influence of agricultural practices at the Remarde River and the Yvette River sub-catchments. Indeed, a study reported the possible presence of Cr traces in inorganic fertilizers (Nicholson et al., 2003). Nevertheless, an industrial contamination could not be excluded, particularly due to stainless steel or plating.

This first examination of the dataset allows defining the nature of urban TE contamination in the Orge River catchment as a strong enrichment in particulate Pb, Cu, Zn and Sb, whereas Co, and Cr did not exhibit increasing trends from upstream to downstream.

Zn particular behavior compared to Cu, Sb and Pb in Fig. 26B brings evidences on specific particulate zinc behavior, i.e. possible differences in Zn solid speciation or/and sources compared to the other trace metals. Indeed, zinc was more closely associated with total carbon ( $\text{C}_t$ ), nitrogen ( $\text{N}_t$ ) and sulphur ( $\text{S}_t$ ) and was also close to calcium. Those observations are consistent with a possible association of Zn with calcite and/or sulphur-containing species, like sulfide or sulfate (Priadi et al., 2011). As for the dissolved phase, Sb, Pb, and Cu were correlated, indicating common geochemical behavior or sources

in the solid phase. Association between K, Fe, Mg and Al, and their opposition with Ca show the different behavior of carbonates and alumino-silicates in SPM. This allows us to make the hypothesis that most part of TE, except Zn, is carried by alumino-silicates. Moreover, according to Fig. 26A, TE which do not present urban enrichment (Cr, Co, Ni), seemed to be more closely related to alumino-silicates as possible natural carriers, or could be carried by Fe-oxyhydroxides (Audry et al., 2006; Montarges-Pelletier et al., 2007; Voegelin et al., 2005) whereas the enriched “urban” ones (Pb, Cu, Sb) were probably carried by other species, such as carbonates, organic matter or sulphur containing species. As a high quantity of barite particles was observed in samples using SEM-EDS (data not shown), Ba and Stot were logically found to be closely related. Those high Ba concentrations (Table 7) could be explained by the proximity of traffic infrastructures (car parking for “C” and highway for “Y”). Indeed, barite ( $\text{BaSO}_4$ ) was reported to be used in car brakes (El Samrani et al., 2005) and is also frequently used as painting pigment (Walker et al., 2011).

The “RDS” samples was not found to be enriched in TE, due to its strong differences in mineralogical and grain size composition, mainly constituted of sand (data not shown) compared to SPM.

#### 4.2.3. Concluding remarks

The present study allows us to clearly identify Cu, Pb, Sb and Zn as urban TE in the Orge River catchment, because they show a strong enrichment in both particulate and dissolved compartments. These four elements were also recognized as major urban contaminants in other cities like Atlanta (Horowitz, 2009), Auckland (Bibby and Webster-Brown, 2005) or Ferrol (Cobelo-Garcia et al., 2004) excluding Sb, which was not analyzed. Moreover, not only SPM are concerned by such TE enrichment: their presence was also reported in the atmosphere of Gothenburg, Sweden (Sternbeck et al., 2002).

To summarize the PCA results, in the dissolved compartment, the first component (37.2%) represents the urbanization influence on the Orge River contamination water whereas in the particulate compartment, the first principal component (26.8%) illustrates the temporal variation in geochemistry between the different campaigns. For both dissolved and particulate compartments, the second component inversely represents the temporal variability (23.1%) and the urbanization level (22.2%), respectively. For both compartments, a third important factor to consider is local site flowrates. However, as the Orge River owns many artificial modifications in its hydraulic network (e.g., river weirs and valves), it is difficult to relate geochemical variations with spatio-temporal flowrate variations.

## **5. Conclusion**

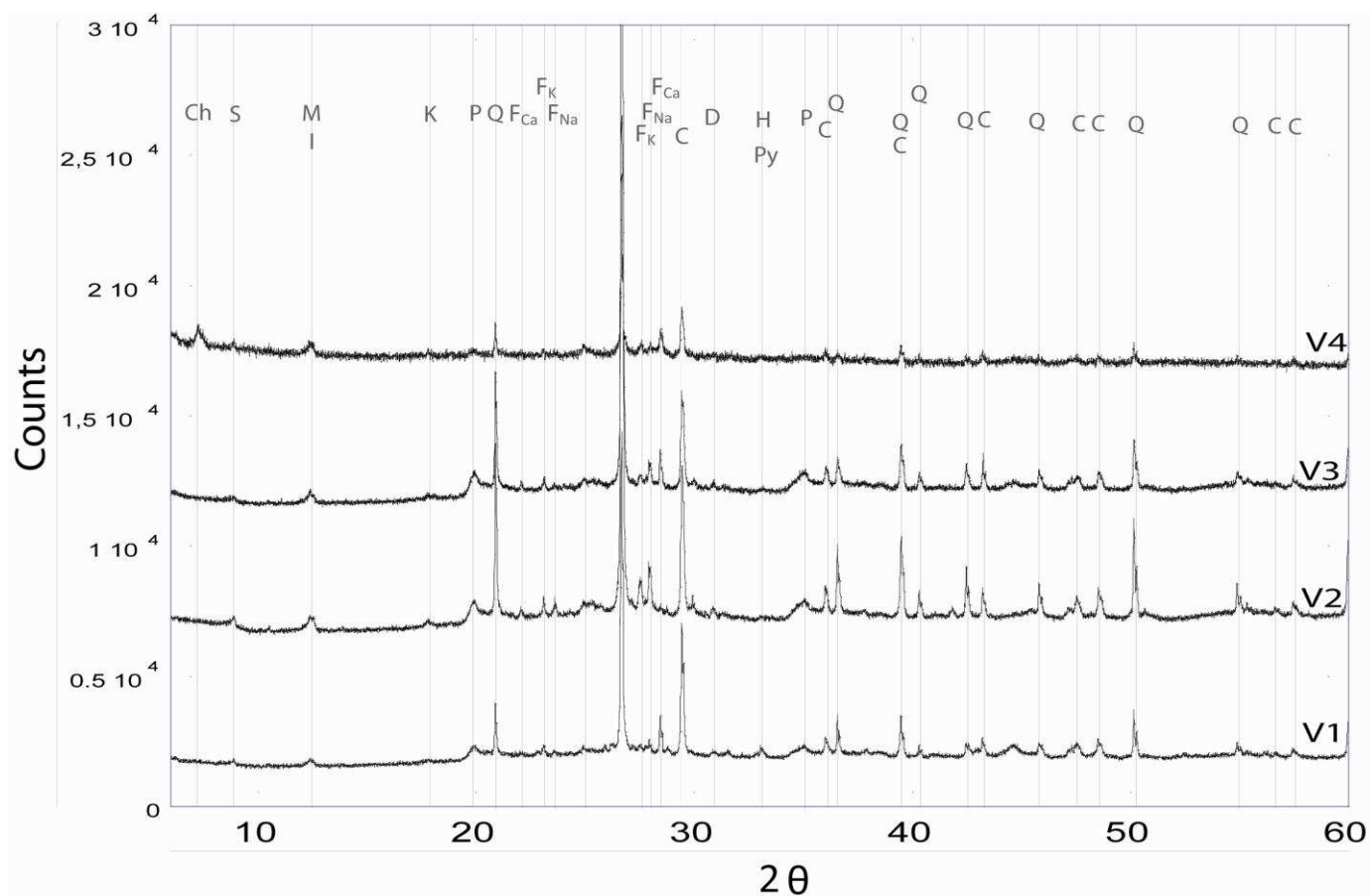
This study, performed during a hydrological year, shows trace metal enrichment in both dissolved and particulate compartment due to urbanization in the Orge River catchment. This is particularly true for the urban TE (Pb, Zn, Cu and Sb) in the particulate phase, with concentrations often ten times higher than background values of the Seine River watershed. Moreover, this enrichment was found to be associated with an increase of dissolved contribution, involving possible implications in terms of bioavailability and toxicity for concerned metals.

Through the principal component analysis (PCA), dissolved data indicated the strong influence of runoff or sewage releases on river geochemistry, and permitted to identify the limits of the influence of urban processes. In the particulate compartment, PCA indicated a close geochemical association of the urban trace metals, but pulled apart zinc, evidencing specific sources, pathways and/or speciation for this element, particularly enriched in the Orge River catchment. Finally, according to the total inertia explained by the PCA components in both compartments, one can conclude that the dissolved data are more representative of urbanization processes, i.e. spatial trends, while the particulate compartment mainly described seasonal variability, i.e. the temporal trends. These results highlight that on one hand, the local authorities in charge must use a dissolved TE concentration short-term monitoring strategy to locate and identify TE pollution sources in urban catchments. On the other hand, the understanding of processes driving TE speciation, which precondition TE toxicity, requires a long term strategy coupling analysis of both particulate and dissolved compartments.

## **Acknowledgements**

The authors would like to thank Louise Bordier for sampling and analytical assistance with ICP-MS measurements; Rémy Pichon for XRD analysis; Vincent Robert for CNS analyses. The authors also thank the editor and anonymous reviewers for their constructive comments which helped to improve the manuscript. This project was financially supported by the French Ministry of National Education and Research, and by the Seine research program PIREN-Seine. This is the LSCE contribution n°4717.

### Supporting information



**Figure 27.** X-ray diffraction patterns of “V” (Viry) SPM samples for campaigns 1, 2, 3 and 4. Ch chlorite, M micas, I illite, Sm smectites, K kaolinites, P undetermined phyllosilicates, Q quartz, C calcite, D dolomite, F<sub>K</sub> K-feldspars, F<sub>Na</sub> Na-feldspars, F<sub>Ca</sub> Ca-feldspars, P, H (H, Py) pyrite-hematite.  $\theta$  is the diffraction angle.



	pH	Conductivity ( $\mu\text{S}/\text{cm}^2$ )	SPM (mg/l)	$\text{HCO}_3^-$ (mmol/l)
D1	7.7	565	32.3	5.0
C1	7.9	588	50.7	4.9
R1	7.8	615	15.4	4.8
E1	7.9	601	17.8	5.0
L1	7.9	699	19.7	4.6
V1	7.8	687	8.31	4.8
Y1	8.0	698	16.7	4.2
D2	7.4	562	15.7	4.2
C2	7.8	573	33.2	4.2
E2	7.7	458	72.7	2.8
R2	7.8	473	28.0	3.4
L2	7.8	536	24.6	3.1
V2	7.7	410	41.9	2.5
Y2	7.7	451	20.1	2.6
D3	7.9	606	37.6	4.4
C3	7.8	636	15.4	4.8
R3	7.8	605	6.30	4.2
E3	7.9	663	14.8	5.2
L3	7.9	686	13.2	4.7
V3	7.9	720	10.1	4.9
Y3	7.7	703	8.30	4.6
D4	7.9	623	67.1	4.5
C4	7.9	684	74.1	4.8
R4	8.1	781	8.3	4.5
E4	7.9	677	10.1	5.0
L4	8.1	791	10.6	4.9
V4	8.1	829	13.3	4.7
Y4	7.8	844	20.4	5.0
E <sub>R</sub> 2	7.9	930	-	5.0
E <sub>R</sub> 3	8.0	995	-	6.7
V <sub>E</sub> 3	7.1	1200	-	6.6
Y <sub>R</sub> 3	7.6	1300	-	6.7
E <sub>R</sub> 4	8.1	1020	-	-
V <sub>E</sub> 4	7.3	1270	-	6.4

**Table 4.** pH, conductivity and concentration in SPM of water for each sampling site upon the four campaigns. [SPM] is not indicated for “releases” or “sewage” samples as it was close to  $0 \text{ mg.L}^{-1}$ . D for “Dourdan”; C for “St Chéron”; R for “Remarde”; E for “Egly”; L for “Longpont”; V for “Viry”; Y for “Yvette”.

		Cr	Co	Cu	Mn	Pb	Zn
This study, 2012, Orge River	diss. (µg/l)	0.065-1.2	0.06-0.44	0.46-2.23	0.28-140	0.029-0.41	0.53-16
	part. (µg/g)	56-265	13-24	26-161	1270-5970	55-169	227-2220
Priadi et al., 2011, Seine river	diss. (µg/l)	0-1.235	0.04-0.39	0.27-1.76	1.44-27.63	0-0.327	0-24.11
	part. (µg/g)	7.7-122	2.48-38.4	5.7-149.3	130-2314	1-307	45-1402
Elbaz et al., 2006, Seine river	diss. (µg/l)			0.49–3.47	0.46–14.4	0.073–1.021	
	part. (µg/g)						
Elbaz et al., 2006, Marne river	diss. (µg/l)			0.75–3.55	0.16–11.4	0.052–2.25	
	part. (µg/g)						
Ollivier et al., 2011, Rhone river	diss. (µg/l)			1.02-4.8		0.015-0.16	0.65-7.35
	part. (µg/g)	67-155	9-23	26-141	409-3531		106-334
Thevenot et al., 2007, Natural background	part. (µg/g)	40	9	15		20	60

**Table 5.** Range of concentrations of selected TE in the dissolved phase (µg/l) and in the particulate phase (SPM, µg/g) for this study, for the Seine River, for one of its tributaries (Marne River), and for the Rhone River. The natural background values of the Seine watershed are also presented.

%	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sb	Ba	Pb
<b>D</b>	22.1	4.20	26.4	1.31	15.7	32.5	39.0	19.6	69.8	73.0	2.23
<b>C</b>	24.7	8.58	22.8	1.54	18.3	36.8	35.2	12.7	70.9	43.3	2.06
<b>R</b>	47.3	10.54	33.1	8.34	44.2	63.9	62.9	36.6	82.4	82.4	9.14
<b>E</b>	47.2	11.9	28.4	4.59	32.8	58.8	50.9	17.4	82.8	85.0	6.17
<b>L</b>	46.3	12.2	31.5	4.37	35.8	57.3	47.6	24.5	82.2	85.0	9.27
<b>Y</b>	49.3	23.1	43.3	5.57	46.3	61.5	50.2	34.5	87.6	66.1	7.89
<b>V</b>	52.4	22.1	30.4	5.53	46.5	67.1	49.1	30.2	82.6	57.7	7.07

**Table 6.** Proportions of elements in dissolved phase (% of the total content), averaged by site in the four sampling campaigns for selected metals. *D* for “Dourdan”; *C* for “St Chéron”; *R* for “Remarde”; *E* for “Egley”; *L* for “Longpont”; *V* for “Viry”; *Y* for “Yvette”.

sites	g / kg	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe	S	N	C	
D	Range	2.51 - 5.35	4.98 - 9.72	53.3 - 91.2	9.12 - 14.8	22 - 35.3	44.2 - 56.6	0.98 - 1.52	6.63 - 8.27	74.1 - 83.9	
	Average	3.74	6.56	71.5	11.4	29.5	49.1	1.20	7.57	79.9	
C	Range	3.08 - 4.93	3.63 - 5.69	50.7 - 80.6	6.32 - 14.34	26.4 - 47.9	23.5 - 51.4	1.04 - 3.07	6.24 - 13.7	114 - 77.1	
	Average	4.04	4.79	60.6	10.5	38.7	39.0	2.27	8.89	91.0	
R	Range	3.41 - 5.39	4.69 - 5.99	41.9 - 119	6.39 - 12.39	13.3 - 44.9	28.9 - 39.3	1.01 - 3.12	4.47 - 10.5	75.4 - 101	
	Average	4.37	5.16	69.0	8.72	30.3	34.9	1.87	8.27	92.7	
E	Range	2.70 - 4.31	4.85 - 7.19	41.7 - 112	8.18 - 14.1	41 - 71	28.2 - 42.9	0.24 - 3.1	7.38 - 9.40	93.8 - 105	
	Average	3.64	6.21	72.8	11.5	57.3	35.2	1.71	8.26	96.2	
L	Range	3.17 - 4.62	4.86 - 7.93	45.3 - 117	9.46 - 17.3	42.6 - 66.1	30.1 - 49.1	1.15 - 2.10	7.44 - 9.80	86.8 - 105	
	Average	4.11	6.42	77.6	12.7	49.6	38.6	1.71	8.52	95.6	
Y	Range	3.1 - 5.83	4.72 - 6.59	39.4 - 101	8.94 - 14.8	30 - 54	27.0 - 54.5	1.39 - 4.68	8.76 - 17.7	92.6 - 114	
	Average	3.85	6.05	72.1	11.5	37.4	42.8	2.81	11.7	110	
V	Range	3.04 - 3.99	5.66 - 8.15	38.3 - 107	8.3 - 15.6	36.1 - 60.2	29.8 - 45.2	2.37 - 6.01	8.13 - 16.9	95.6 - 145	
	Average	3.62	6.95	69.1	11.7	47.6	38.0	3.73	11.29	111	
Total Range		2.51 - 5.83	3.63 - 9.72	38.3 - 119	6.32 - 17.3	13.3 - 71	23.5 - 56.6	0.24 - 6.01	4.47 - 17.7	74.1 - 145	
sites	mg / kg	V	Cr	Mn	Co	Cu	Zn	Cd	Sb	Ba	Pb
D	Range	83 - 112	78 - 119	3340 - 4080	18 - 24	26 - 38	227 - 875	0.63 - 2.52	1.23 - 2.21	329 - 520	55 - 71
	Average	96.8	99.6	3710	20.2	33.2	420	1.14	1.73	419	62.3
C	Range	65 - 116	56 - 120	1670 - 3550	13 - 23	31 - 60	229 - 472	0.55 - 1.22	1.43 - 2.30	388 - 11700	60 - 118
	Average	84.2	97.0	2860	17.6	45.1	369	0.835	1.86	4210	84.7
R	Range	65 - 133	71 - 265	2840 - 4860	14 - 21	36 - 85	358 - 2220	0.58 - 1.66	1.05 - 2.78	289 - 424	64 - 95
	Average	90.5	148	3660	17.5	58.2	993	0.949	1.88	385	73.9
E	Range	65 - 105	70 - 120	2360 - 5940	16 - 21	44 - 68	443 - 1880	0.63 - 1.33	1.54 - 2.62	309 - 443	59 - 94
	Average	85.4	94.0	3800	18.6	56.8	963.5	1.03	2.18	396.00	80.6
L	Range	73 - 130	91 - 177	1590 - 4820	15 - 21	69 - 123	497 - 838	0.99 - 1.49	2.28 - 4.18	354 - 570	91 - 152
	Average	92.9	121	3000	17.7	86.9	639.00	1.24	2.97	441	108
Y	Range	68 - 133	108 - 206	1470 - 4580	15 - 22	82 - 140	631 - 1060	0.95 - 1.38	2.76 - 4.47	338 - 10900	106 - 169
	Average	95.1	152	3170	17.5	105	792	1.18	3.80	3060	125
V	Range	75 - 114	98 - 143	1300 - 5970	15 - 20	77 - 161	517 - 2100	1.26 - 1.64	2.72 - 5.16	531 - 9790	104 - 160
	Average	90.5	114	3900	18.1	116	1080	1.44	4.08	3570	129
Total Range		65 - 133	56 - 265	1270 - 5970	13 - 24	26 - 161	227 - 2220	0.55 - 2.52	1.05 - 5.16	289 - 11700	55 - 169

**Table 7.** Elemental concentrations for trace and major elements in the particulate compartment (SPM, < 0.45 µm).

## Chapitre 4 – Construction d'un indicateur isotopique de la pression anthropique sur les rivières urbaines

## Introduction générale

Le chapitre précédent a permis de définir les tendances des contaminations urbaines en métaux traces dans le bassin versant de l'Orge. Il a de plus permis de définir la géochimie générale des échantillons de MES et démontré que l'antimoine (Sb), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), et le plomb (Pb) sont les métaux caractéristiques des rejets urbains dans le bassin versant de l'Orge. Il a également fait ressortir l'importante part des rejets de ruissellement et ceux liés à l'assainissement dans la contamination de la rivière. Dans ce quatrième chapitre, correspondant à un article soumis dans « Chemical geology », on s'attachera à caractériser les sources de contamination grâce aux isotopes du soufre mesurés dans les sulfates dissous et aux isotopes du plomb mesurés sur les MES, à chaque site, et pour chaque campagne d'échantillonnage au cours de l'année hydrologique 2010/2011. Le couplage de ces deux traceurs, combiné avec des données de microscopie électronique, permet de quantifier et caractériser la contamination en fonction du site de prélèvement (représentant le degré d'urbanisation), et de la date prélèvement (représentant un certain contexte hydrologique). Ce nouvel indicateur, né du croisement de ces deux traceurs permet de limiter la perte d'information car il intègre à la fois des informations apportées par le compartiment dissous ( $\delta^{34}\text{S}$ ) et par le compartiment particulaire ( $^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$ ). Ainsi, la généralisation de ce couplage sur les différentes campagnes de prélèvements a permis de créer un indicateur isotopique de contamination des rivières urbaines.

En outre, grâce à l'analyse d'échantillons de MES collectées en 2001 dans le cadre de la thèse de Laure Tessier (2003), nous avons pu retracer la dynamique spatiale (en 2001) et temporelle (entre 2001 et 2010/2011) des sources de plomb dans l'Orge.

## **Building an isotopic hydrogeochemical indicator of anthropogenic pressure on urban rivers**

Pierre Le Pape \* <sup>1,2</sup>, Sophie Ayrault <sup>2</sup>, Jean-Luc Michelot<sup>1</sup>, Gael Monvoisin<sup>1</sup>, Aurélie Noret<sup>1</sup>,  
Cécile Quantin <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire Interactions et Dynamique des environnements de Surface (IDES), UMR 8148 (UPS/CNRS), Bâtiment 504, Rue du Belvédère, Campus universitaire d'Orsay, 91405 Orsay Cedex, France

<sup>2</sup> Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE/IPSL), UMR 8212 (CEA/CNRS/UVSQ), Domaine du CNRS, Avenue de la Terrasse, bat 12, 91198 Gif-sur-Yvette, France

## Abstract

This study provides evidence on the sources and pathways of trace-metal contamination using isotopic tracers,  $\delta^{34}\text{S}$  of dissolved sulfate and  $^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$  of suspended particulate matter (SPM), in an urban French river. The trace-metal contamination of the Orge River watershed was correlated with a highly contrasted land-use pattern with mainly forests and agricultural lands upstream and a highly dense urban area (up to 8000 inhabitants/km<sup>2</sup>) downstream in the suburbs of the Parisian megacity. The increase in the sulfate concentrations (0.25-1 mmol/l) of the dissolved component (<0.45  $\mu\text{m}$ ) monitored during a hydrological year (2010/2011) correlated with the dissolved sulfate  $\delta^{34}\text{S}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  ratios (+2 to +12 and +6 to +13 ‰, respectively). This result indicated that the runoff and sewage waters are important sources of water in the river, particularly for the highly urbanized sites. The lead enrichment factor in the SPM was observed to increase according to the urbanization gradient (1 to 6), and the associated  $^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$  ratio indicated that the signature of the lead-bearing particles transformed from a three-endmember system (2001 samples) to a two-endmember one (2010/2011 samples) over the last decade. These results suggest that gasoline-originated lead has disappeared from particulate fluxes since the lead additive prohibition in 2000. The lead-bearing species in the Orge River were also observed to originate mainly from urban activities, and the reactivity of selected urban lead-bearing species is discussed based on microscopic observations. Finally, coupling the  $\delta^{34}\text{S}$  and  $^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$  ratios provided a powerful indicator of urban influence as a function of both river hydrodynamics and physico-chemical conditions.

**Keywords:** urban environments; river contamination; suspended particulate matter; lead isotopes; sulfur isotopes; electron microscopy; lead speciation; isotopic indicator.



## 1. Introduction

Urban sprawl has led to the release of various contaminants into the environment, including trace metals, which may induce perturbations in ecosystems (Wong et al., 2006). In densely urbanized areas, urban rivers are the main outlet for contaminants collected from runoff on non-permeable surfaces and hydrodynamic transport. In a watershed, the frequent mixing of multiple contamination sources makes it difficult to determine the origin of the contaminants. To overcome this obstacle, specific isotopic tracers can be used to characterize both the sources and pathways of contamination, thus defining the degree of anthropogenic influence on different temporal and spatial scales.

In urban environments, processes such as bacterial development or precipitation/dissolution reactions involve sulfur compounds, mainly sulfide or sulfate (Garrels et al., 1960; Szykiewicz et al., 2011; Priadi et al., 2012). In rivers, variations in the dissolved sulfate concentration result from atmospheric inputs (Novak et al., 2000), water-rock interactions (Brénot et al., 2007), biological activities (Kaplan and Rittenberg, 1964; Pisapia et al., 2007), and anthropogenic sources such as fertilizers (Brénot et al., 2007; Otero et al., 2008). Precipitation/dissolution reactions occurring in the water column, which affect the sulfur-containing dissolved and solid compounds, induce fractionation between sulfur isotopes (Seal et al., 2006). Consequently, the origin of surface water bodies can be discriminated and traced using the  $\delta^{34}\text{S}$  ratio (Bottrel et al., 2008). Thus, the stable isotope composition of these compounds is a key tracer of specific reactions (Trust and Fry, 1992; Heidel et al., 2011).

Within the water column, inorganic contaminants are often bound to suspended particulate matter of either natural or “urban” origin (Owens and Walling, 2003; Collins et al., 2005; Audry et al., 2006; Priadi et al., 2011). The contaminants are then transported by the water, inducing a potential availability and toxicity for the aquatic ecosystem. To study the origin of contaminant-bearing particles in urban rivers, the  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratio is a powerful tracer. Indeed, lead is a common contaminant, known for its abundance in urban environments. In addition, it is also a potentially harmful element. In environmental sciences, lead stable isotopes have been widely used (Komarek et al., 2008), particularly as source tracers in soils (e.g., Emmanuel et al., 2000), sediments, or the atmosphere (e.g., Carignan et al., 2005). Particulate isotopic lead is thus recognized as an indicator of urban pressure on rivers (Duzgoren-Aydin et al., 2007; Ayrault et al., 2012; Négrel et al., 2012). Consequently, the  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratio allows particle fluxes to be discriminated as a function of their natural or anthropogenic origin.

In this study, the behavior of lead and sulfur isotopic tracers ( $^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$  and  $\delta^{34}\text{S}$ , respectively) was monitored in the Orge River catchment, which is located in the upper part of the hugely anthropized Seine River watershed (North-western France). Coupling the analyses of  $^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$  ratio and  $\delta^{34}\text{S}$ , which are tracers of water bodies and suspended particulate matter (SPM), respectively, represents an original approach. To the best of our knowledge, this strategy has been used previously but only on the

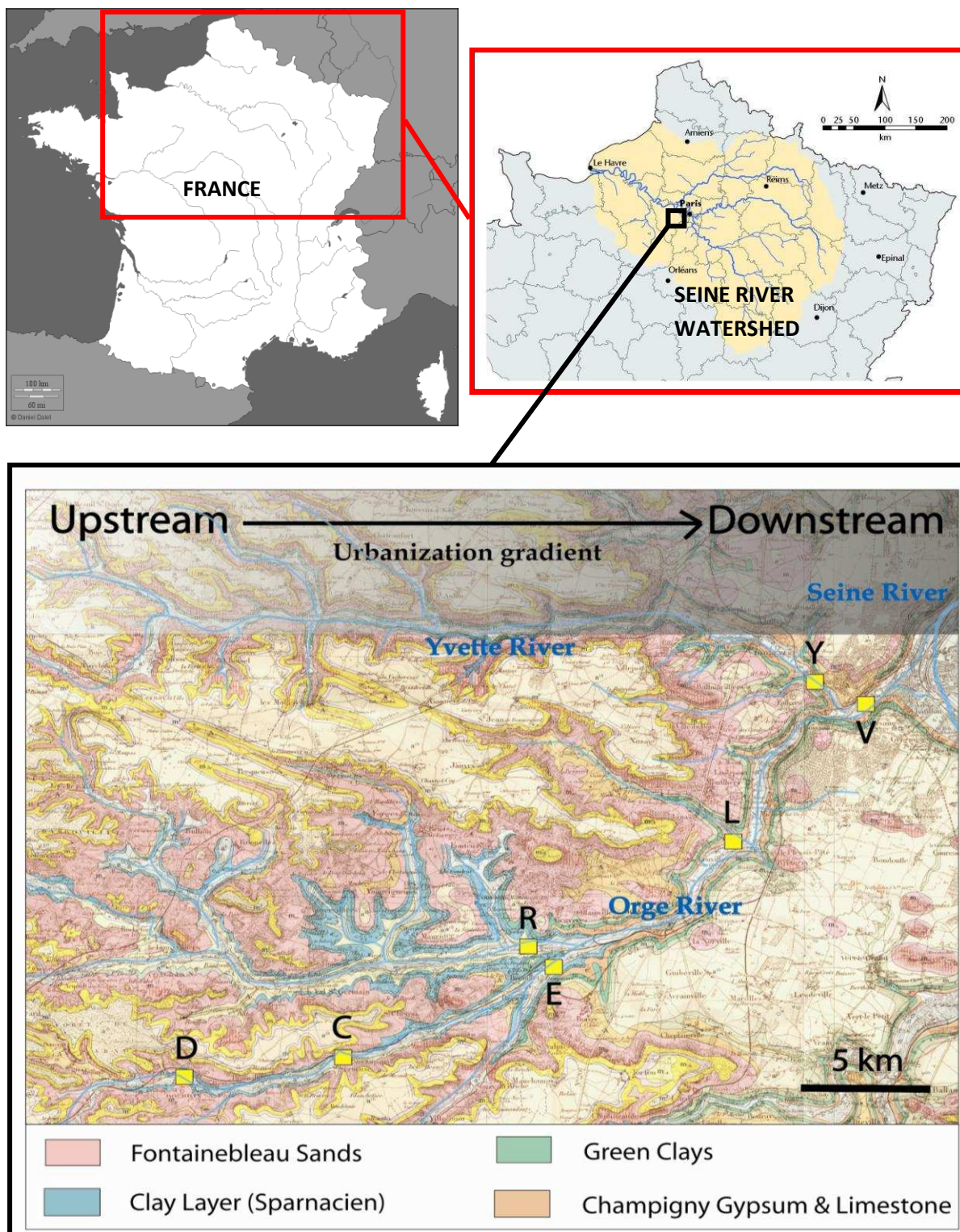
particulate component (Yang et al., 2010) to trace the origin of soils and sediments. Samples were collected along the Orge River, including two of its tributaries, to examine the spatio-temporal trends of urban contamination in this watershed. The approach developed here aimed to accurately identify the river watershed areas that are the most exposed to anthropogenic pressure, in association with specific hydrogeochemical contexts, providing information on contamination sources for both dissolved and particulate components. This objective was achieved by building an isotopic hydrogeochemical indicator of urban contamination, based on the monitoring of  $^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$  and  $\delta^{34}\text{S}$  in the dissolved and SPM, respectively in the Orge River.

## **2. Material and methods**

### **2.1. Location**

Details about the sampling procedures and site characteristics were provided in Le Pape et al. (2012), and location of the study site is provided in Fig 28. The sampling locations along the Orge river were selected according to the urbanization gradation and land use. The urbanization density increases along the Orge River (Fig. 28). At the upstream sites “D” (for Dourdan) and “C” (for Saint Chéron), the Orge River mainly receives runoff from forests and agricultural lands (mainly wheat, colza and protein crops). Sites “R” (for Rémarde) and “E” (for Egly) can be considered as residential areas under a slight urban influence. Finally, the most urbanized downstream sites are “L” (for Longpont-sur-Orge), “Y” (for Yvette) and “V” (for Viry-Chatillon). The surface area of the watershed is 1300 km<sup>2</sup>. The local climate is temperate, with annual precipitation ranging between 550 to 700 mm/y.

The catchment geology (Fig. 28) consists of a succession of Oligocene and Eocene layers, which are both aquifers, separated by marl and clay layers (10 m thickness max.; Schneider, 2005). The Oligocene stage is essentially composed of Fontainebleau sands with a marl/clay basis, and the Eocene stage contains mainly carbonate rocks, with marls and gypsum to a lesser extent (Dollfus et al., 1968). From upstream to downstream, the Orge River enters the Oligocene to the Eocene stratigraphy.



**Figure 28.** Geological map of the Orge river catchment with the locations of the sampling sites (from Dolfus et al., 1968, modified).

## 2.2. Samples

The studied samples are SPM (recovered by a 0.45  $\mu\text{m}$  filtration) and the aqueous phase ( $< 0.45 \mu\text{m}$ ). Two series of SPM sampling campaigns were considered. The first set of sampling campaigns occurred in 2001 (Tessier and Bonté, 2002) when six sampling campaigns were performed on the Orge River, at the “R”, “E”, “L” and “V” sites (Fig. 28). SPM was there collected in sediment traps for variable durations (between 5 days and 1 month depending on the hydrodynamic conditions - see Fig. 37). The second set of sampling concerned four campaigns performed in 2010/2011 during a hydrological year (see Fig. 38). For each of the 2010/2011 campaigns, 30 L of bulk water were sampled at each of the 7 sampling sites, including two of the main tributaries of the Orge River (Rémarde River and Yvette River) (Fig. 28). In 2010/2011, water was sampled, and filtered ( $< 0.45 \mu\text{m}$ ) at each site, a fraction of which was acidified to pH=2 with ultrapure  $\text{HNO}_3$  (63%) for determining trace-element concentration and another fraction of which was acidified with ultrapure  $\text{HCl}$  (30%) for sulfate-isotope determination. In addition, runoff and sewer materials were sampled: the “E<sub>R</sub>” and “Y<sub>R</sub>” samples correspond to the direct urban runoff released in the rivers by pipes at the corresponding “E” or “Y” site. The “V<sub>E</sub>” samples represent the water recovered in a road gutter sewage close to the “V” site (hereafter referred to as “sewer samples”).

## 2.3. Determination of lead and sulfate concentrations

One hundred milligram of each SPM samples were dissolved by the successive addition of a 65%  $\text{HNO}_3$  (3 mL) and 30%  $\text{HCl}$  (7 mL) mixture, 65%  $\text{HNO}_3$  and 40%  $\text{HF}$  (5 mL each), and 65%  $\text{HNO}_3$  and 69-72%  $\text{HClO}_4$  (6 mL each) in Teflon vessels using a heating block (Digiprep, SCP Science). Ultra-pure reagents were used (Normatom grade, VWR, France for  $\text{HNO}_3$  and  $\text{HCl}$ , “for trace metal analyses”, Baker, SODIPRO, France, for  $\text{HF}$  and  $\text{HClO}_4$ ). The solutions were evaporated to dryness, resuspended 3 times in 2 mL of  $\text{HNO}_3$  and then diluted with 50 mL of ultrapure water. The lead concentration was then determined using inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-QMS, XII series, ThermoElectron, France), and the accuracy was evaluated using the certified reference material SL-1 (Lake Sediment, AIEA, Vienna, Austria).

The measured Pb concentration in the certified material averaged  $36.7 \pm 3.9 \text{ mg/kg}$  ( $n=7$ ), near the certified concentration ( $37.7 \pm 7.4 \text{ mg/kg}$ ). The procedural “blank” contribution to the Pb concentration was always lower than 2% for the SPM, representing the lowest Pb content. The lead concentrations in the SPM are expressed as an enrichment factor (EF) calculated in reference to the local geochemical background and normalized by the SPM aluminum contents according to Thévenot et al. (2007), with the following background concentrations: Pb = 20 mg/kg and background Al = 33 g/kg (Eq. 1).

$$EF (Pb) = \frac{\frac{[measured Pb]}{[measured Al]}}{\frac{[background Pb]}{[background Al]}} \quad (\text{Eq. 1})$$

The dissolved-sulfate concentrations were measured after filtration (0.45 µm) using ion-exchange chromatography (DIONEX ICS-1000 instrument) equipped with an IonPac S14 (DIONEX) column and conductivity detection. The eluent used was 3.5 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and 1.0 mM NaHCO<sub>3</sub> under isocratic conditions, with a 1.2 ml/min flow. The uncertainties were better than 5%.

## 2.4. Isotopic determination

Isotopic analyses were performed at IDES laboratory (Orsay, France) for δ<sup>18</sup>O and δ<sup>2</sup>H of water and δ<sup>18</sup>O and δ<sup>34</sup>S of sulfates and at LSCE laboratory (Gif-sur-Yvette, France) for the lead [<sup>206</sup>Pb / <sup>207</sup>Pb] isotopic ratio.

### 2.4.1. δ<sup>18</sup>O and δ<sup>2</sup>H determination in water

The stable isotope composition of water was measured using a Finnigan Delta+ mass spectrometer coupled with a Finnigan equilibration unit (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) for the online determination of the O and H isotopic composition. The results are reported in δ-notation, per mil deviation of the measured isotopic ratio relative to the V-SMOW international standard. The uncertainty was better than ± 0.2 ‰ for δ<sup>18</sup>O and ± 2 ‰ for δ<sup>2</sup>H.

### 2.4.2. δ<sup>34</sup>S and δ<sup>18</sup>O determination in dissolved sulfates

The determination of the sulfate isotopes was performed on samples from campaigns 2, 3 and 4 following the methodology detailed in Clark and Fritz (1997). The water aliquots dedicated to the analyses of δ<sup>18</sup>O and δ<sup>34</sup>S of dissolved sulfate were acidified in situ using concentrated HCl (10N) to pH 2 to prevent the potential oxidation of the dissolved reduced sulfur compounds. The dissolved sulfate was then precipitated as BaSO<sub>4</sub> by the addition of a BaCl<sub>2</sub> solution (100 g/L), with the acidic pH preventing BaCO<sub>3</sub> co-precipitation. The dried BaSO<sub>4</sub> was then mixed with spectroscopic graphite, and the mixture was heated at 1100-1200°C under static vacuum to produce CO<sub>2</sub> and CO (and BaS). The CO was subsequently converted into CO<sub>2</sub> in a high-voltage discharge. The BaS produced through the reduction step was converted into Ag<sub>2</sub>S by dissolution and precipitation using AgNO<sub>3</sub>. The dried Ag<sub>2</sub>S was oxidized to O<sub>2</sub> at 1050°C. The CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> were analyzed using a VG Sira mass spectrometer to determine the O and S isotopic compositions, respectively. The results are expressed in δ notation, relative to the V-SMOW and V-CDT standards for δ<sup>18</sup>O and δ<sup>34</sup>S, respectively. The uncertainty was ± 1‰ for both measurements.

### 2.4.3. <sup>206</sup>Pb / <sup>207</sup>Pb isotope ratio determination in SPM

The  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  isotope ratio was measured in the solutions resulting from SPM digestion ( § 2.3), using an ICP-QMS (XII series, ThermoElectron, France) following the procedure of Gallon et al. (2006) (three channels of readings; dwell time of 30 ms; 100 sweeps; 5 replicates per sample). The mass bias and drift of the isotope ratio were corrected with repeated measurements of the Pb reference material, NIST SRM-981, which was analyzed every three samples, following the methodology detailed in Ayrault et al. (2012). The average  $2\sigma$ -errors of the isotopic ratio was  $0.22 \% \pm 0.08$  ( $n=48$ ). The reference material was also analyzed as a sample ( $n=36$ ) to control the bracketing correction, and a value of  $1.0933 \pm 0.0018$  was obtained (certified value:  $1.09333 \pm 0.00039$ ).

## **2.5. Endmembers for lead and sulfate isotopic signatures**

The endmembers used in this study for the  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  isotopic ratios were defined according to Elbaz-Poulichet et al. (1986) for the natural lead background of the Paris region ( $1.2007 \pm 0.0011$ ), Veron et al. (1999) for gasoline lead ( $1.08 \pm 0.02$ ), and Ayrault et al. (2012) for urban lead in the Paris watershed ( $1.154 \pm 0.002$ ).

Local geological samples were used to identify the  $\delta^{34}\text{S}$  signatures of the natural sources of the dissolved sulfate. Fontainebleau sands, corresponding to the geology of the upper part of the catchment, were sampled and mixed with ultrapure water and  $\delta^{34}\text{S}$  was measured on dissolved sulfate released from the dissolution of sulfate minerals (e.g.  $\text{SrSO}_4$ ) or oxidation of sulphur (e.g. pyrite) contained in this formation. Gypsum rock was sampled in the “Champigny limestone and gypsum” layer, and  $\delta^{34}\text{S}$  was measured on the dissolved sulfate produced by its dissolution in ultrapure water. Finally, to identify the signature of human-originated sulfates potentially present in the sewer water,  $\delta^{34}\text{S}$  was also measured in the dissolved sulfate of an urine sample. This urine sample was collected from a tap-water-drinking inhabitant from the Orge River watershed.

## **2.6. Electron microscopy and microanalysis**

Scanning and transmission electron microscopies (SEM and TEM) coupled with energy dispersive X-ray analysis (EDX) were performed on the 2010/2011 SPM samples to collect evidence on urban solid lead speciation at the IDES laboratory (SEM) and the Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses (SCMEM), Nancy (TEM).

## **2.7. Establishment of a four-levels contamination indicator**

On the basis of the diagram which couples the two isotopic tracers ( $\delta^{34}\text{S}$  and  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ), a four-level isotopic indicator was created. Graphically, a trend line was drawn and separated in fourth parts of equal length between the orthogonal projection of the extrema values (“D2” and “Y4”). From “D2” to “Y4”, each point was orthogonally projected on the trend line and for each one a value between 1 and 4 was attributed depending on its position on the four sections of the trendline. Then, to get a graphic

representation of the river for each sampling campaign (2, 3 or 4), the sites with the marks “1” to “4” (following the urban contamination gradient) were represented with a color gradient from white to black. Finally, a linear interpolation was applied between each marked site and an arbitrary representation of the river contamination was added (also following a four level gradient) according to urbanization density from the point of view of the land uses (“1” to “4” as urbanization density increases, also corresponding to a white to black gradient).

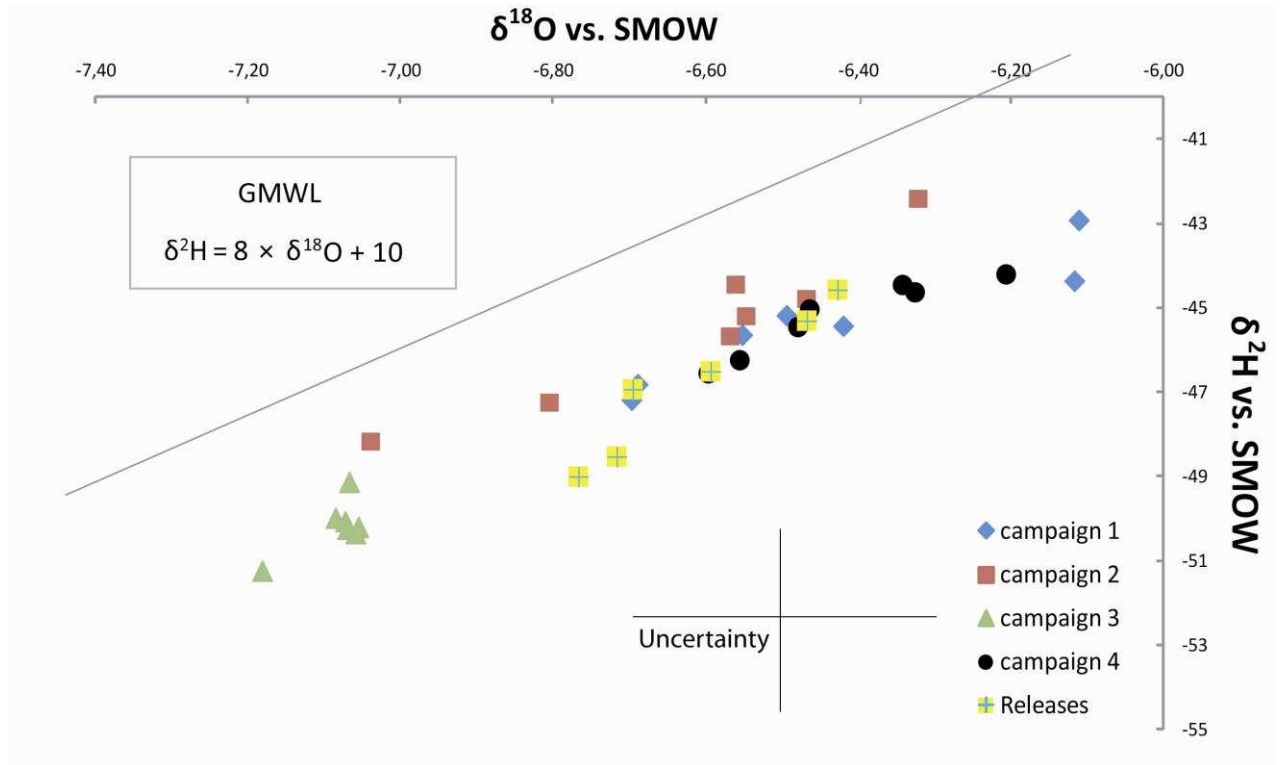
### **3. Results**

#### **3.1. Water isotopes in surface water**

Because of the relatively small surface area of the Orge River watershed, the isotopic composition of the water ratios showed relatively low variations, with  $\delta^{18}\text{O}$  ranging from -7.2 to -6 ‰ and  $\delta^2\text{H}$  ranging from -52 to -41 ‰ (Table 8, Fig. 29). These values are consistent with those previously measured in the surface water from the Orge River catchment (-7.5 to -6 ‰ for  $\delta^{18}\text{O}$  and -55 to -45 ‰ for  $\delta^2\text{H}$ ; Schneider, 2005). In Fig. 29, the values follow a linear evolution slightly under the Global Meteoric Water Line (GMWL). This result indicates that either the local meteoric water line differs slightly from the GMWL or, more likely, that some evaporation occurred, leading to moderately heavy-isotope enrichments. This evaporation process depends on the sampling site characteristics and mainly on the transfer time of water in the catchment, which itself depends on the hydrodynamic conditions.

Campaign 2 showed the largest spatial variability while campaign 3 exhibited the lowest range of values. The values obtained from both the sewer and runoff samples were similar to those measured in the rivers.



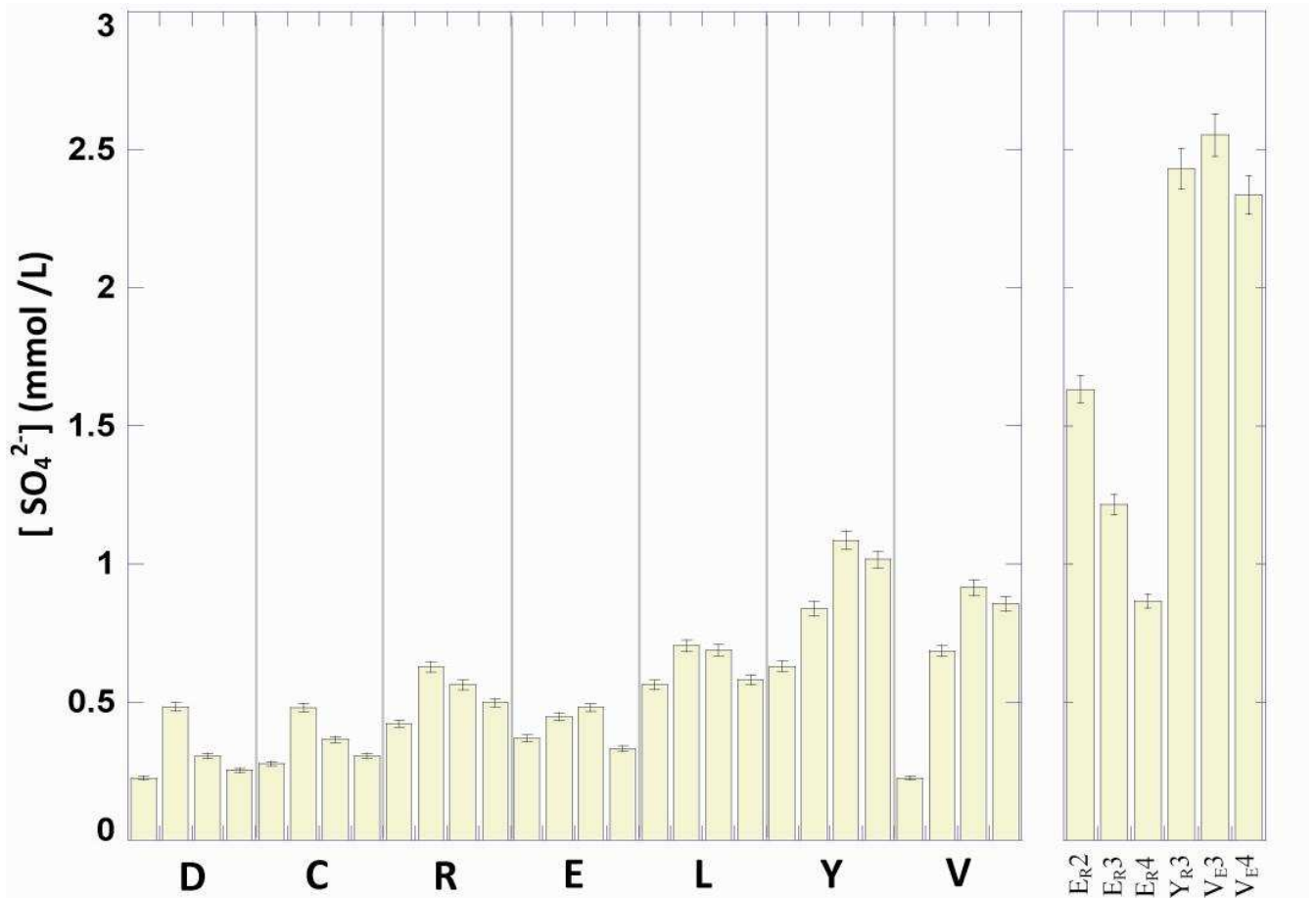


**Figure 29.**  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^2\text{H}$  values for the river water, and for undifferentiated runoff and sewer releases for the four 2010/2011 sampling campaigns. GMWL stands for the Global Meteoric Water Line.

### 3.2. Isotopic signatures of dissolved sulfate in surface water

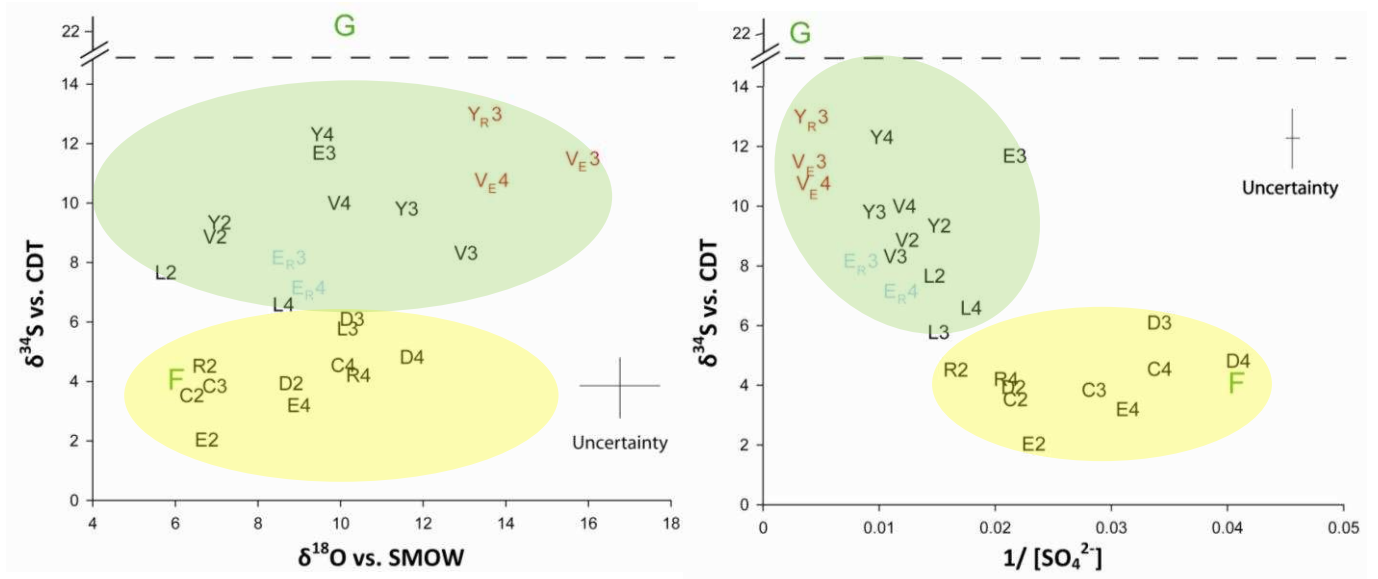
The concentration of dissolved sulfate increased significantly from upstream to downstream the watershed, from 0.22 – 0.47 to 0.62 – 1.08 mmol/L (Fig. 30, Table 8). The sulfate concentrations in the runoff and sewer samples were generally higher than in the river samples (> 0.85 mmol/L) and were very high in the sewer systems ( $V_{E3}$ ,  $V_{E4}$ , > 2.35 mmol/L). In comparison, in a comparable system (e.g. Nancy sewage, NE France) the concentrations were found to be lower (1.1 to 1.6 mmol/L; Houhou et al., 2009).





**Figure 30.** Concentrations of dissolved sulfate in the Orge River catchment at each sampling site for the four 2010/2011 campaigns and for specific runoff and sewer release samples. Error bars represents the maximum variance according to the standards.

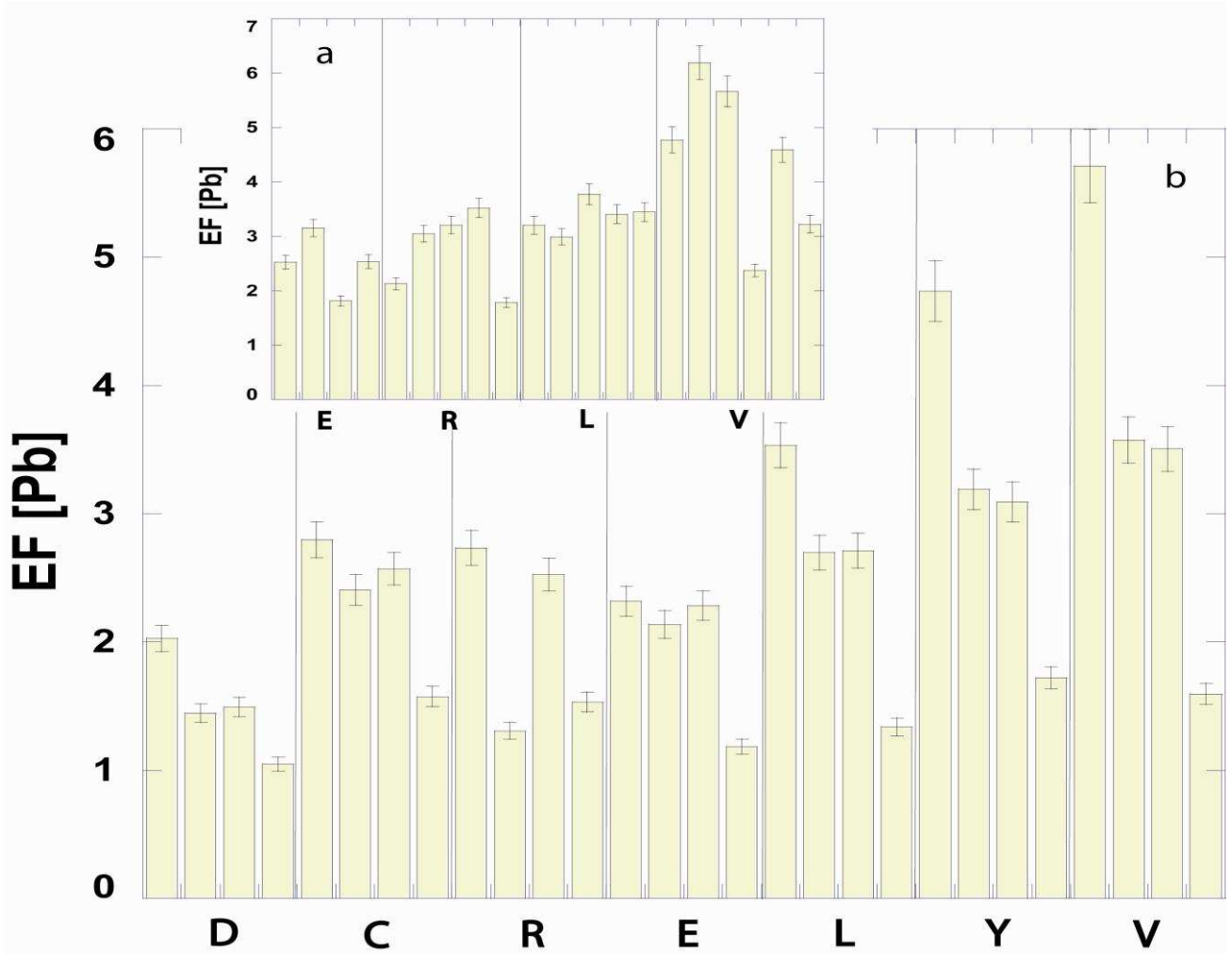
The isotopic signatures of the dissolved sulfate in the river ranged from +2 to +12 ‰ for  $\delta^{34}\text{S}$  and from +6 to +13 ‰ for  $\delta^{18}\text{O}$  (Fig. 31a, Table 8). For the three campaigns evaluated (2, 3 and 4, 2010/2011), an increase in  $\delta^{34}\text{S}$  was observed upstream to downstream the watershed. Values for potential sources of sulfate were approximately +8 ‰ for  $\delta^{34}\text{S}$  and +9 ‰ for  $\delta^{18}\text{O}$  for the runoff samples (ER3, ER4) and approximately +13 ‰ for  $\delta^{34}\text{S}$  and +14 ‰ for  $\delta^{18}\text{O}$  for the sewer samples (VE3, YR3, VE4). The sulfur isotopic compositions can be clustered in two populations (Fig. 31a): the first one, corresponding to the upstream samples, exhibited low sulfate concentrations and low  $\delta^{34}\text{S}$  values. The second group, mainly consisting of downstream samples, was characterized by both higher  $\delta^{34}\text{S}$  and sulfate concentrations, closely related to the signature of the released samples. Otherwise, the human urine sample were +4.4 ‰ for  $\delta^{34}\text{S}$  and +3.8 ‰ for  $\delta^{18}\text{O}$ , and the values for the gypsum sample were significantly higher (+ 22 ‰ for  $\delta^{34}\text{S}$  and +10 ‰ for  $\delta^{18}\text{O}$ ) (Fig. 31). The upstream sites values were found to be close to those measured for the sulfate released from the Fontainebleau sands (+ 4.2 ‰ for  $\delta^{34}\text{S}$  and +5.9 ‰ for  $\delta^{18}\text{O}$ ).



**Figure 31.** (a)  $\delta^{34}\text{S}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  of dissolved sulfate in the river and release samples for the 2010/2011 sampling campaigns, (b)  $\delta^{34}\text{S}$  compared with the inverse of the  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations. The red samples represent the “sewer releases”, and the blue samples represent the “runoff releases”. F. represents the Fontainebleau sands endmember which is the main geology of the upstream part of the catchment. G represents the “champigny gypsum” which is the main geological inputs of sulfates in the downstream part of the catchment. The yellow region encompasses the upstream samples, which are under moderate urban influence, while the green region encompasses the downstream samples, which are characterized by a strong urban influence.

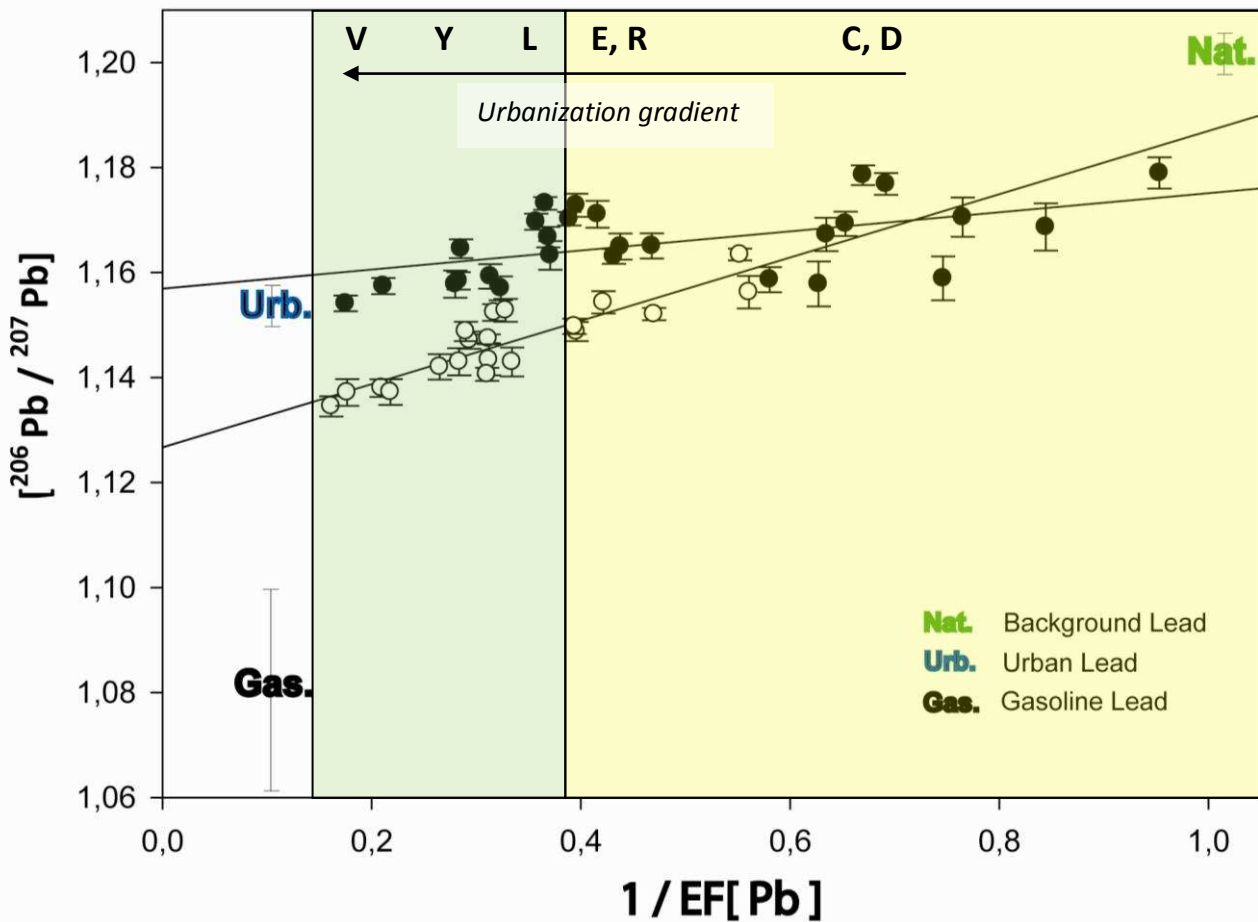
### 3.3. Lead enrichment factor and isotopic ratio in suspended matter

For each sampling campaign for either date (2001 and 2010/2011), an increase in the Pb content was observed in the SPM along the Orge River, in agreement with the increase in the urbanization density (Fig. 32, Table 9).



**Figure 32.** Lead enrichment factor (EF) with aluminum as a reference (Thevenot et al., 2007) by sampling site and for each sampling campaign performed in (a) 2001 and (b) 2010/2011. Error bars represents the maximum variance according to the standards.

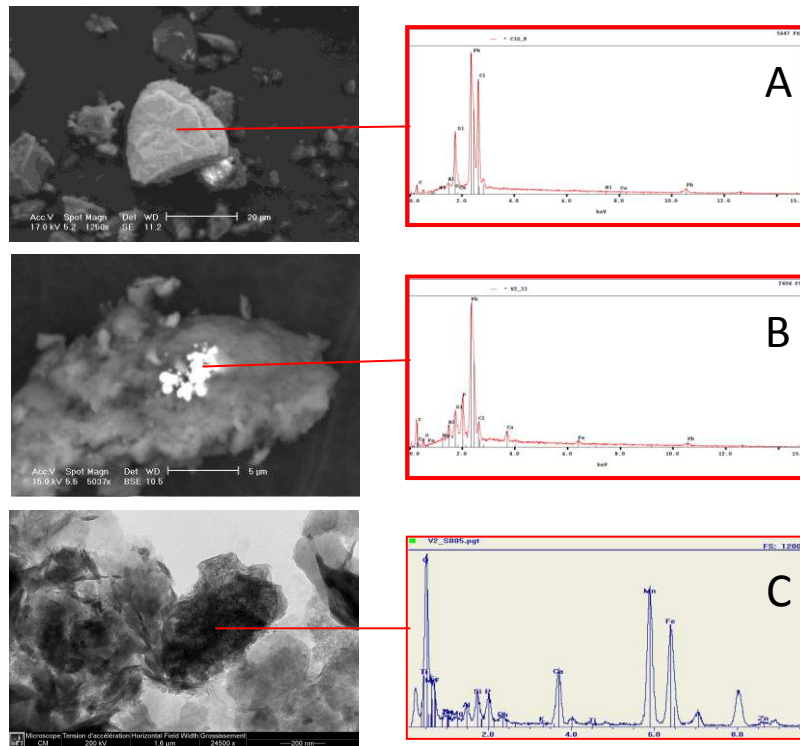
Even if the lead concentrations were quite similar in 2001 and 2010/2011 (EF ranging from 1.5 to 6.2 and 1 to 5.7, respectively (Fig. 32, Table 9)), the trends of the lead isotopic signature ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ) of the SPM were different (Fig. 33, Table 9). Indeed, the 2010/2011 SPM samples were similar to the line defined by two endmembers, the urban lead ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.1540 \pm 0.002$  ; Ayrault et al., 2012) and the local background lead ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.2007 \pm 0.0011$  ; Elbaz-Poulichet et al., 1986), whereas the 2001 samples were also influenced by a third endmember, gasoline lead ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.0800 \pm 0.02$  ; Veron et al., 1999).



**Figure 33.** Evolution of the lead isotopic ratio  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  of the SPM in the Orge River catchment . (○) Samples from the 2001 sampling campaigns. (●) Samples from the 2010/2011 sampling campaigns. The green area represents mainly upstream samples (D, C, E and R), while the yellow area represents mainly downstream urban samples (L, Y and V). The error bars represent  $2\sigma$ . “Nat.” stands for the natural background lead endmember for the Paris region according to Elbaz-Poulichet *et al.* (1986). “Gas.” stands for the gasoline lead endmember for the Paris region according to Véron *et al.* (1999). “Urb.” stands for the urban lead endmember according to Ayrault *et al.* (2012).

### 3.4. Lead solid speciation

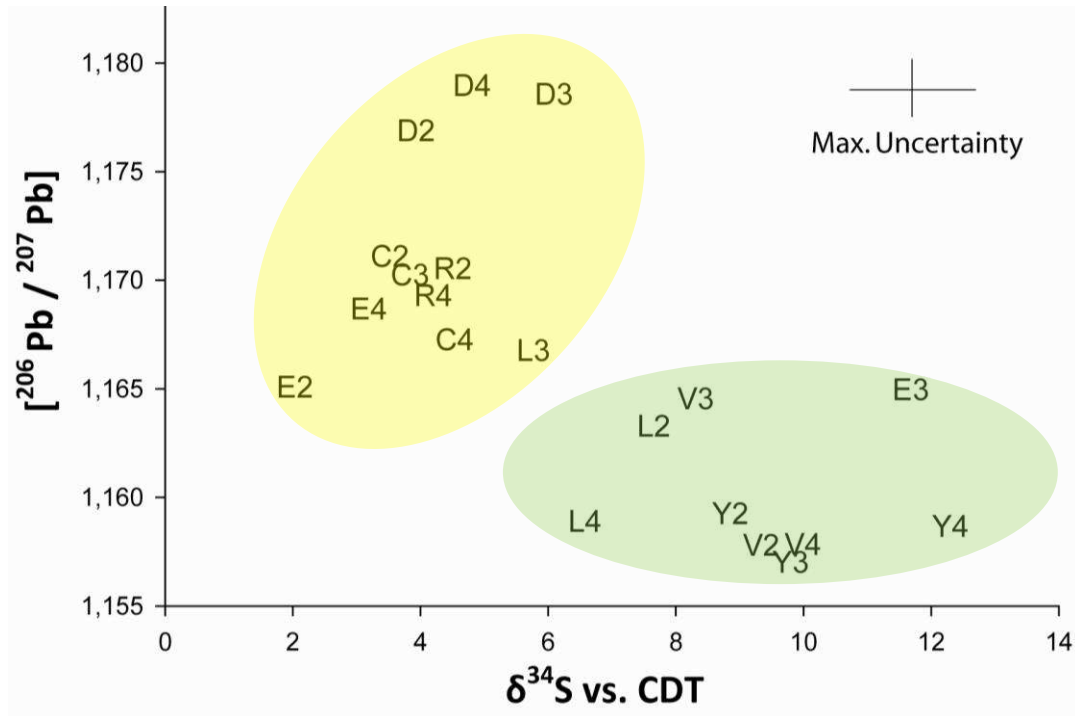
Three different types of lead-bearing particles have been observed in SPM, exhibiting variable sizes and properties (Fig. 34). Indeed, the cotunnite particles in which lead is a structural constituent (Fig. 34a), were the largest lead-bearing particles observed in the Orge River catchment ( $\sim 20 \mu\text{m}$ ). The second observed Pb-bearing phases were associations of micrometer-sized phosphate-mineral nodules (pyromorphite) (Fig. 34b). In contrast, the manganese oxyhydroxides (Fig. 34c) only carried traces of lead.



**Figure 34.** Lead-bearing particles observed in scanning (backscattered electrons) and transmission (C) electron microscopy and the associated microanalyses. (a)  $\text{PbCl}_2$  – Cotunnite. (b)  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  – Pyromorphite. (c) Manganese (oxy)hydroxide carrying traces of zinc and lead (~ 3 % atomic).

### 3.5. Coupling $\delta^{34}\text{S}$ and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotopic ratios

Coupling  $\delta^{34}\text{S}$  of dissolved sulfate with the lead isotopic signature ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ) of SPM for the samples recovered during the 2010/2011 sampling campaigns allowed us to distinguish two groups (Fig. 35), which could be labeled as under anthropogenic influence for the first group (marked with a green area in Fig. 35) ( $1.155 < ^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1.1675$  and  $+6 \text{ ‰} < \delta^{34}\text{S} < +13 \text{ ‰}$ ) or under a moderate anthropogenic influence for the second group (yellow area) ( $1.1675 < ^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1.180$  and  $0 \text{ ‰} < \delta^{34}\text{S} < +6 \text{ ‰}$ ). The 4-level Isotopic indicator created on the basis of the Fig. 35 provided information about the contamination degree of the River during the 2<sup>nd</sup>, 3<sup>rd</sup> and 4<sup>th</sup> sampling campaigns compared to the urbanization gradient along the river (Fig. 36). The 4<sup>th</sup> campaign, performed under low waterflow, was found to have a close trend to the urbanization gradient whereas the campaigns 2 and 3, performed under higher waterflow conditions presented different characteristics. Within the three campaigns evaluated, the sites “E” and “V” exhibited the greatest variability in contamination.



**Figure 35.**  $^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$  in SPM samples compared with  $\delta^{34}\text{S}$  of dissolved sulfate for the 2010/2011 river samples. The yellow area represents the samples moderate anthropogenic influence and the green area the samples under strong anthropogenic influence.

#### 4. Discussion

##### 4.1. Sulfate sources

The increase in the dissolved sulfate concentration in the river with increasing urbanization density strongly suggested inputs of urban origin (Sajidu et al., 2007; Houhou et al., 2010). This hypothesis was supported by the higher sulfate concentrations observed in both the runoff and sewer releases (Fig. 31, in red and blue). Nevertheless, natural or anthropogenic non-urban sources, such as gypsum or fertilizers, could contribute to complex mixing. Atmospheric sulfate inputs are one of the possible sulfate sources of the Orge River watershed. Attempts to determine the isotopic composition of rainwater sulfate were unsuccessful due to extremely low sulfate concentrations ( $< 0.01$  mmol/L). However, these low concentrations in the rainwater and the moderate evaporation rate indicated by the isotopic composition of the river water (see § 3.1) eliminated rain as a major sulfate source in the Orge River catchment.

The signature of the upstream samples (Fig 31, samples “D”, “C”, “R”, and “E”) is very close to the signature of the Fontainebleau sands (“F”,  $\delta^{34}\text{S} = 4 \text{ ‰} \pm 1$  ;  $\delta^{18}\text{O} = 6 \text{ ‰} \pm 1$ ) which represents the main geology of the upstream part of the catchment, evidencing the origin of the  $\delta^{34}\text{S}$  signal in the Orge River. Sulfate inputs originated from Fontainebleau sands result from dissolution of sulfate minerals (e.g.  $\text{SrSO}_4$ ), but mostly sulfide oxidation processes (e.g. pyrite) occurring at the base of the

Fontainebleau sands aquifer formation. As a part of the upstream area of the catchment is covered by woods, and as indicated in other studies CS-soil mineralization (Michalik and Migaszewski, 2012;  $0 < \delta^{34}\text{S} < 7 \text{ ‰}$ ) could not be excluded as a source to the  $\delta^{34}\text{S}$  background signal of the Orge River. Because the Orge River drains Eocene layers (Fig. 28) in the downstream part of the watershed, “Champigny gypsum” could contribute to the sulfate inputs of the river through dissolution processes. However, the dissolved calcium concentrations did not correlate with the dissolved sulfate concentrations (Le Pape et al., 2012), and the calcium concentrations in the dissolved component mainly indicated the prevalence of calcite dissolution processes (see location of the Eocene calcite layer, Fig. 28). Furthermore, the measured isotopic composition of “Champigny gypsum” ( $\delta^{34}\text{S} = 22 \pm 1 \text{ ‰}$ ;  $\delta^{18}\text{O} = 10 \pm 1 \text{ ‰}$ ), which is typical of a Tertiary marine gypsum (see, e.g., Claypool et al., 1980), was far from that of dissolved sulfate in river water. This evidence indicates that gypsum dissolution is a source of minor importance.

According to the position of the “moderate anthropogenic influence” group in Fig. 31 and in agreement with the studies of Brénot et al. (2007), Otero et al. (2008) and Szyrkiewicz et al. (2011), the influence of non-urban anthropogenic sources such as inorganic fertilizers on  $\delta^{34}\text{S}$  signatures could not be excluded ( $-2 \text{ ‰} < \delta^{34}\text{S} < 4 \text{ ‰}$ ), particularly concerning the upstream sites where the river drains mainly agricultural lands.

The values obtained from the urine sample ( $\delta^{34}\text{S} = 4.4 \pm 1 \text{ ‰}$ ;  $\delta^{18}\text{O} = 3.8 \pm 1 \text{ ‰}$ ) were consistent with the work of Houhou et al. ( $\delta^{34}\text{S} = 4 \pm 1 \text{ ‰}$ ;  $\delta^{18}\text{O} = 6 \pm 1 \text{ ‰}$ ) (2010) but did not match the signatures of the sewer releases, indicating the predominance of non-domestic anthropogenic sources in the sewer system when it was sampled.

Finally, according to the values from Knöller et al. (2005) where direct anthropogenic inputs are detected in the ranges of  $-2$  to  $6 \text{ ‰}$  for  $\delta^{18}\text{O}$  and  $0$  to  $10 \text{ ‰}$  for  $\delta^{34}\text{S}$ , it can be concluded that the sulfate concentration and  $\delta^{34}\text{S}$  signatures in downstream waters (“L”, “V” and “Y” sites) were clearly influenced both by urban runoff (“E<sub>R</sub>” samples, Fig. 4) and sewage-originated water (“V<sub>E</sub>” samples, Fig. 31). This also allows us to conclude that these sources are the main sulfate sources in urban rivers.

#### 4.2. Lead sources

As demonstrated above for sulfur isotopes, the lead fingerprints of the sediment fluxes in a watershed result of a complex mixing between natural (i.e. geological) and anthropogenic sources. In the case of the Loire River watershed (Western France), lead-isotopic composition showed contributions from bedrock weathering, inputs from lead gasoline and influence of agricultural lead inputs (Négrel et al., 2012). Given the range of agricultural lead signature assigned by Négrel et al. (2012) ( $1.16 < ^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1.49$ ) and the endmember for natural lead of the Paris region ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.2007 \pm 0.0011$ , Elbaz Poulichet et al., 1986), agricultural inputs mainly located in the upstream part of the

Orge River catchment can partly explain that no sample have a signature higher than 1.18, strictly similar to the natural endmember.

The results obtained from the lead isotope measurements indicated a change in the lead contamination origin during the last decade. Indeed, lead fingerprints transformed from a three-endmember system (trendline of the 2001 samples, Fig. 33) to a two-endmember one (trendline of the 2010/2011 samples, Fig. 33), corresponding to the end of lead gasoline emission to the river. These results highlighted the consequences of gasoline-lead prohibition in France (2000), as already observed by Ayrault et al. (2012) for the Seine River basin. According to our results, no remnants of this pollution are found in the particulate river fluxes of the Orge River. This observation provides information on the residence time of sediments in the catchment by showing a relatively rapid turnover of sediment stocks in this 1300 km<sup>2</sup> urban catchment.

For the majority of the 2010/2011 sampling campaign results, a gradation in the influence of the urban lead endmember was observed as the river drained urbanized areas, with often almost 100 % of urban lead at the most urbanized sites, i.e. “L”, “Y” and “V” samples, which are close to the urban lead pole (Fig. 33). Even if the lead EF values varied from one campaign to another, a tendency was observed: the most upstream “D” site signature was always the closest to the “natural background lead” endmember, whereas the downstream “V” site signature was always close to the “urban lead” endmember. Although the contribution of gasoline-lead to river pollution has disappeared during the last decade in SPM, the lead enrichment factors have remained stable. Indeed, the lead EF for the 2001 samples ranges from 1.5 to 6.2 and 1 to 5.7 for the 2010/2011 samples. This result implies that gasoline-lead releases have been replaced by other urban-lead sources. This fact is supported by the progressive replacement of the combined sewer overflows by separated pipes for rainwater and sewer releases during this period. Thus, runoff water directly released in the river through separated pipes has led to increased lead emission from urban surfaces leaching to the Orge River. Indeed, runoff water can be highly contaminated by lead in urban contexts (Robert-Sainte et al., 2009; Turner et al., 2011). Currently, 70% of the lead contaminating the Seine River originates from urban infrastructures (roofs, pipes, old paints) (Ayrault et al., 2012). Moreover, lead concentrations in the river in both particulate and dissolved phases were correlated with others trace metal contaminants such as copper or antimony, which are known as urban metals (Le Pape et al., 2012). Consequently, this isotopic ratio also provides evidence about the common origin and potentially common bearing-phases of these metals.

#### **4.3. Solid speciation of urban lead**

Within the water column, lead is known to be essentially carried by the particulate phase (Audry et al., 2006; Priadi et al., 2011; Thévenot et al., 2007), and in the Orge River catchment 90 to 98% Pb is associated with SPM (Le Pape et al., 2012). Isotopic analyses indicated that the main part of the



particulate lead in SPM was of urban origin. The electron microscopy observations and associated microanalyses enabled us to determine both the size and nature of the lead-bearing particles, which are key factors in explaining their origins and reactivity (Houhou et al., 2009). According to our observations, two types of particles were observed: (1) runoff-leached particles carried by the river flow with low reactivity and (2) particles that formed inside the river. In such an urban context, the cotunnite particle ( $\text{PbCl}_2$ , Fig. 34a) most likely originated from old lead paintings, which are still present on the walls of some ancient infrastructures (Turner et al., 2011). Indeed, before the prohibition of lead painting (1949), cotunnite, which was known as Pattinon's white lead, could be used as white pigments in paintings. Given both its nature and structure, we conclude that this particle already existed in this form before being transported to the river, which indicates a relatively low reactivity. The pyromorphite particles (Fig. 34b) are also very stable lead-bearing species. They can originate from soils after phosphate fertilizer amendments (Kumpiene et al., 2008) or from the corrosion of lead pipes (Gerke et al., 2009); however, they cannot be formed in the river under the local physico-chemical conditions. Consequently, such phosphate minerals are stable and low reactive species in the river. In contrast, the lead-bearing manganese oxyhydroxides could have formed directly in the river. Indeed, particles such as birnessite and vernadite are poorly crystallized and are well known for their reactivity and their role in metal retention (Hochella et al., 2005). This claim is also supported by the incorporation of traces of zinc in these particles.

#### 4.4. Spatio-temporal variability of sources

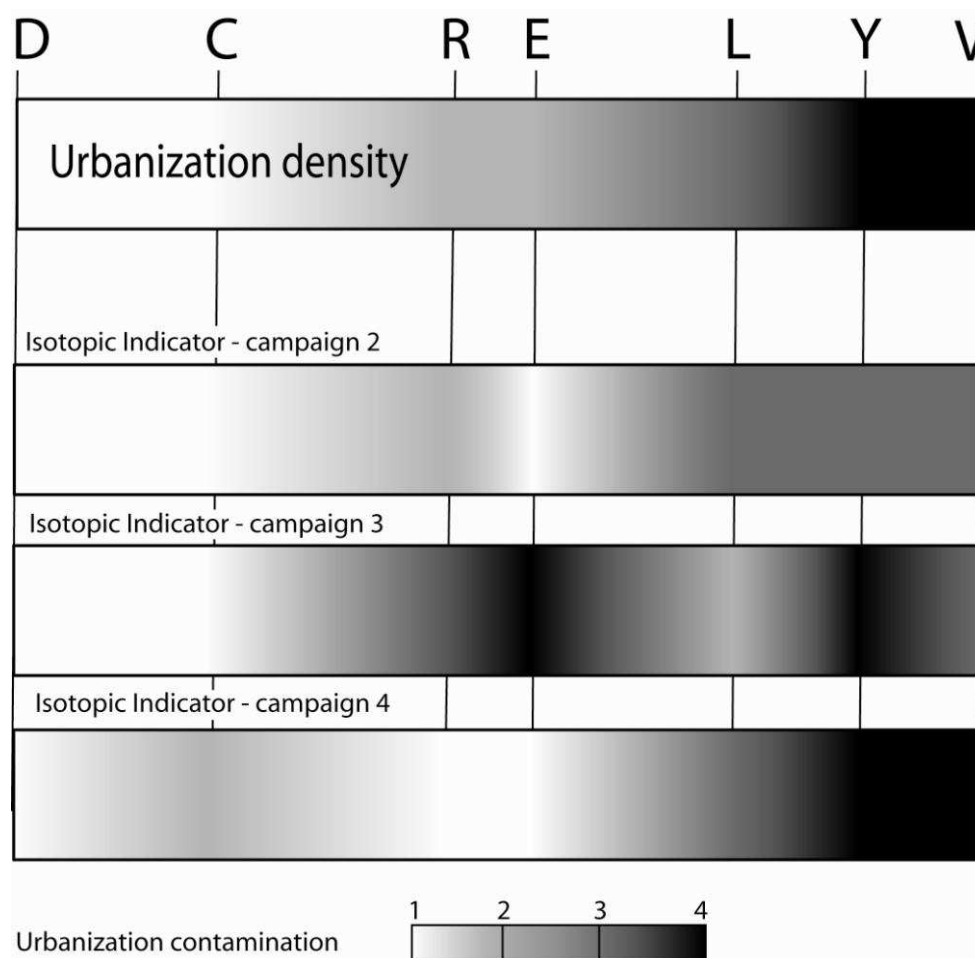
As described previously, the  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratio expresses the spatial variability of metal sources, showing a clear enrichment in urban lead along the river, from the "D" to the "V" sites (Fig. 33). However, this ratio does not provide information on the temporal seasonal variability in the isotopic signatures. In the most urbanized sites (e.g., "L" and "V"), the lead isotopic signatures were slightly closer to those of the natural endmember for the 2010/2011 campaign 3. This fact is in agreement with the observation that this 2010/2011 campaign 3 was performed directly after a rainfall episode, which is evidenced in Fig. 29. Indeed, for all of the samples recovered during this campaign, the stable-isotope composition of the water indicated a very limited fractionation through the evaporation process. Consequently, for this campaign, it is probable that rainwater carrying natural lead diluted the urban-lead contamination in the river, even if the isotopic signature remained mainly urban.

In the dissolved component, both the  $\delta^{34}\text{S}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  of dissolved sulfate are known to record temporal variations, as described by Michalik and Migaszewski (2012). Indeed, the campaign 3 performed in 2010/2011 revealed a range of  $\delta^{34}\text{S}$  values similar to the other campaign values (Fig. 31) but the widest range of  $\delta^{18}\text{O}$  values, which could indicate an increase in biological activities related to this rainfall episode. Temporality was also expressed by the lowest range of  $\delta^{18}\text{O}$  of dissolved sulfate

observed for campaign 2 (Fig. 31), whereas this campaign presented the largest range of variations for water isotopes (Fig. 29) and was characterized by the highest flow rate in the river (Fig. 38).

As the sulfur, and to a lesser extent the lead, isotopes indicated spatio-temporal variations in the sources and transport of contaminants along the urbanization trend (Fig. 31, Fig. 33), the water isotopes (Fig. 29) showed comparatively little variations. However, the values measured were consistent with seasonality and the location of the Orge River watershed (Schneider, 2005) and indicated that, even when contamination levels were high due to urban context, the water cycle was not significantly affected.

The  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratio compared with the  $\delta^{34}\text{S}$  isotopic indicator in solid samples (soils, sediments and slags) has already been used by Yang et al. (2010) where it permitted to discriminate different endmembers, corresponding to different sources (rock, coal, and ore). Here, the coupling of the  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratio in SPM with  $\delta^{34}\text{S}$  in dissolved sulfate allowed water bodies and SPM masses to be simultaneously followed. This method enabled the accurate definition of areas affected by high urbanization releases. In the first approach, the results permitted to build clusters (Fig. 35) separating upstream and downstream samples exposed to moderate and strong urban influence, respectively. Based on this diagram, a four-level indicator was created to build a river cartography (Fig. 36) using a contamination scale applied to the sampling campaign, for which both isotopic ratios were measured.



**Figure 36.** Cartography of the urbanization influence on the Orge River for the three recorded 2010/2011 campaigns using the 4-levels isotopic hydrogeochemical indicator. The urbanization density corresponds to the report of land occupation map.

Thanks to this representation, it was possible to situate the limits of the urbanization pressure from a geochemical point of view. Moreover, the obtained contamination trends are consistent with the hydrological conditions. Thus, considering the temporal aspects, the campaign 2 with the higher flow rate (Fig. 38) presented a dilute contamination. The campaign 3 performed directly after a rainfall episode (Fig. 29) indicated the direct consequences of urban runoff. Finally, the low water flow campaign 4 exhibited a gradient of contamination in agreement with the progressive increasing in urbanization density along the river. Considering the spatial aspects, this isotopic indicator, when applied to urban rivers can help to identify the sites where a rigorous monitoring must be undertaken. In the case of the Orge River, the “E” and “V” sites, because they present the highest variability and various behavior with respect to the hydrological conditions (Fig. 36), must be carefully monitored to better understand the local pathways and sources of contamination.

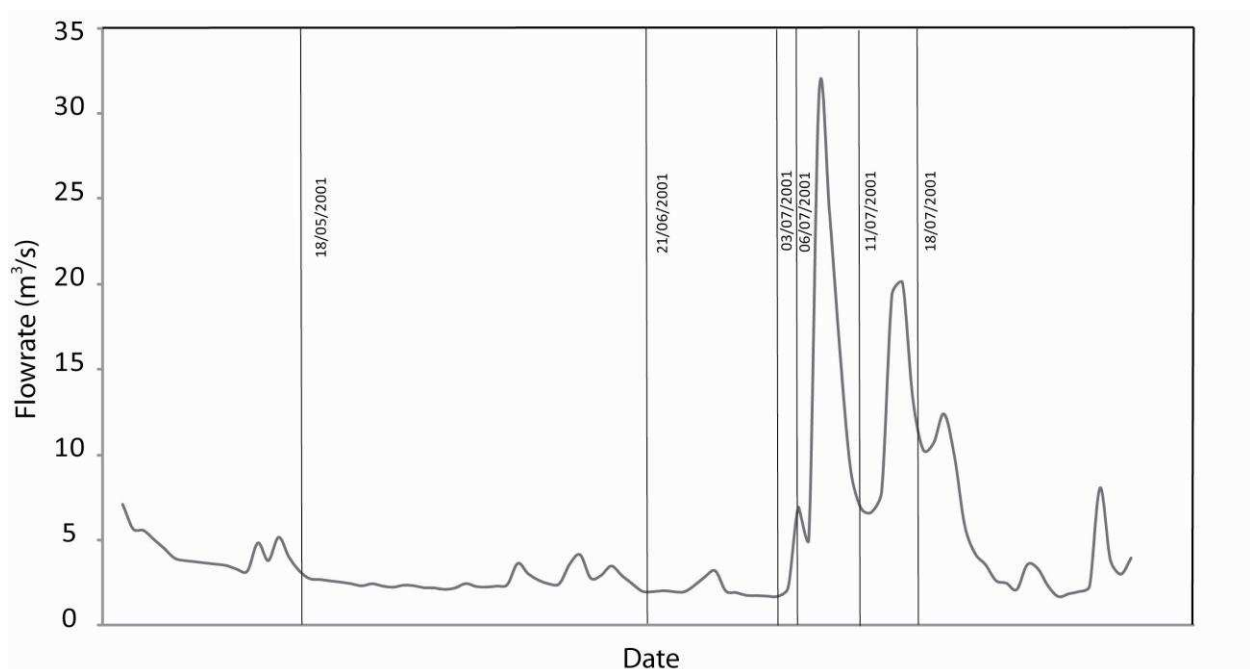
## 5. Conclusion

The coupling approach described in this work compared the stable-isotope compositions of both heavy and light stable elements, the  $^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$  ratio of SPM and  $\delta^{34}\text{S}$  of dissolved sulfate, respectively, which have different abundances and roles in environmental cycles. These measurements enabled spatial exploration of the contamination processes for contrasted hydrological conditions, considering the entire river geochemistry through both dissolved and particulate compartments. Indeed, the created isotopic indicator provides information on contamination status of the river for each specific site as a function of the hydrological, hydrodynamic, and geochemical conditions. Comparing the results of this indicator with the land uses and geomorphology of the concerned watershed allows to conclude about the hydrogeochemical situations that exacerbate the anthropogenic pressure on rivers. Moreover, thanks to this indicator, a diagnostic can be established which helps in selecting the most interesting sites to understand the characteristics of urban contamination. More generally, this methodology, when applied to urban rivers, helps to better define the sources and pathways of contamination, knowledge that is essential for public authorities to implement reliable remediation policies and efficient monitoring plan, and finally to reduce urban-linked pollution.

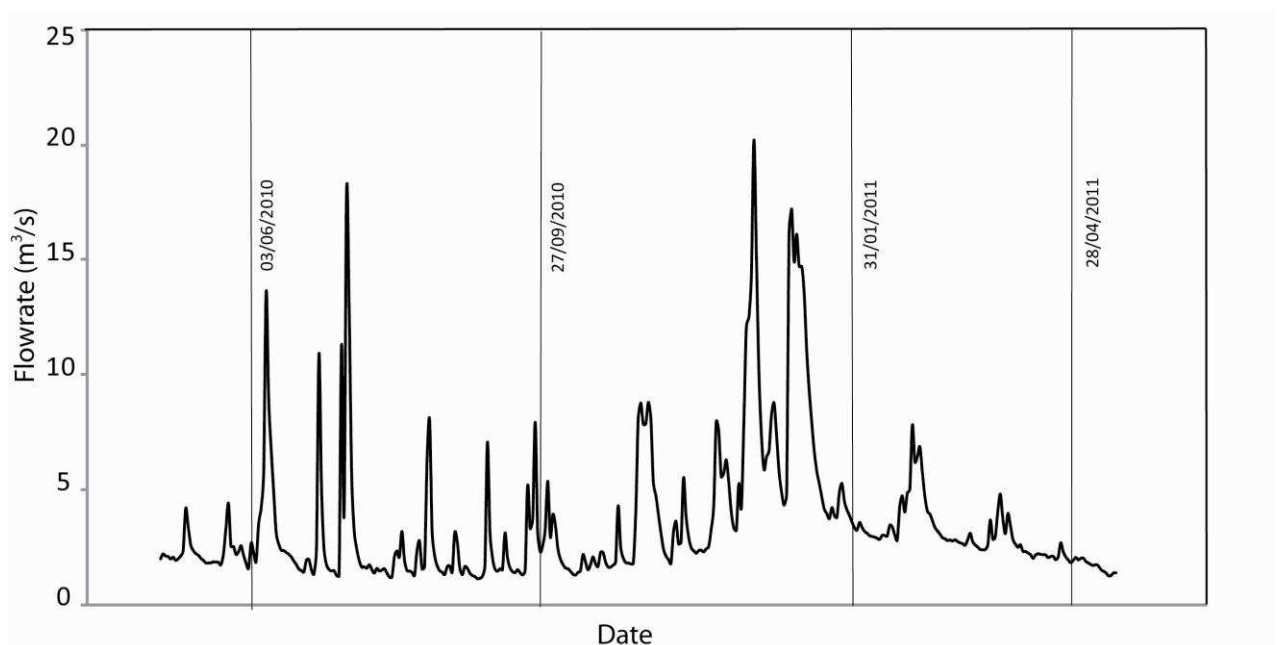
## Acknowledgments

The authors thank Louise Bordier (LSCE) for sampling and for her analytical assistance with the ICP-MS measurements; Rémy Pichon (IDES) for SEM-EDX observations; Jafaar Ganbaja (SCMEM, Nancy) for TEM-EDX observations and Delphine Jouvin for fruitful discussion. This project was financially supported by the French Ministry of National Education and Research, the Seine River research program PIREN-Seine. This is the LSCE contribution n°4777.

## Supporting information



**Figure 37.** Dates and associated flow rates at the “V” site for the 2001 sampling campaigns. Suspended particulate matter accumulated in sediment traps during the periods indicated between the lines.



**Figure 38.** Dates and associated flow rates at the “V” site for the 2010/2011 sampling campaigns. Suspended particulate matter was sampled on the dates corresponding to the lines.

Water samples	SO42- (mmol/L)	$\delta^{34}\text{S}$ ( $\pm 1$ ‰ )	$\delta^{18}\text{O}$ [ $\text{SO}_4^{2-}$ ] ( $\pm 1$ ‰ )	$\delta^{18}\text{O}$ [ $\text{H}_2\text{O}$ ] ( $\pm 0,2$ ‰ )	$\delta^2\text{H}$ [ $\text{H}_2\text{O}$ ] ( $\pm 2$ ‰ )
D1	0.23	-	-	-6.55	-45.64
C1	0.28	-	-	-6.70	-47.17
R1	0.42	-	-	-6.49	-45.17
E1	0.37	-	-	-6.69	-46.81
L1	0.56	-	-	-6.42	-45.42
Y1	0.63	-	-	-6.11	-42.92
V1	0.23	-	-	-6.12	-44.36
D2	0.48	3.93	8.8	-6.47	-44.77
C2	0.48	3.52	6.4	-6.57	-45.66
R2	0.63	4.51	6.71	-6.32	-42.40
E2	0.45	2.03	6.76	-6.56	-44.44
L2	0.71	7.66	5.77	-6.55	-45.19
Y2	0.84	9.34	7.07	-6.80	-47.23
V2	0.69	8.86	6.96	-7.04	-48.16
D3	0.30	6.09	10.28	-7.05	-50.19
C3	0.36	3.84	6.96	-7.07	-50.05
R3	0.56	-	-	-7.07	-50.23
E3	0.48	11.68	9.6	-7.07	-49.12
L3	0.69	5.77	10.17	-7.06	-50.34
Y3	1.09	9.8	11.6	-7.18	-51.23
V3	0.91	8.31	13.03	-7.08	-49.97
D4	0.25	4.81	11.73	-6.32	-44.63
C4	0.30	4.54	10.06	-6.55	-46.24
R4	0.50	4.2	10.43	-6.48	-45.46
E4	0.33	3.19	8.99	-6.60	-46.55
L4	0.58	6.58	8.62	-6.46	-45.04
Y4	1.02	12.3	9.56	-6.21	-44.21
V4	0.86	9.99	9.97	-6.34	-44.46
E2R	1.63	-	-	-6.43	-44.57
E3R	1.22	8.16	8.79	-6.77	-49.00
V3E	2.55	11.49	15.89	-6.69	-46.93
Y3R	2.43	12.99	13.53	-6.72	-48.52
E4R	0.87	7.15	9.27	-6.47	-45.30
V4E	2.34	10.76	13.69	-6.59	-46.50
Gypsum	3.13	22	10	-	-
F. sands	0.21	4.2	5.98	-	-
Urine	-	4.4	3.8	-	-

**Table 8.** Stable isotopes values ( $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  [ $\text{SO}_4^{2-}$ ],  $\delta^{18}\text{O}$  [ $\text{H}_2\text{O}$ ],  $\delta^2\text{H}$  [ $\text{H}_2\text{O}$ ]) measured for the campaign samples, the “releases samples” and the endmember samples. *F. sands* stands for Fontainebleau sands.

SPM samples	Pb ( $\mu\text{g/g}$ )	Al ( $\mu\text{g/g}$ )	EF (Pb)	$^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$	$\pm$ uncertainty
<b>E42</b>	40.2	26238.2	2.5	1.1488	0.00182
<b>E43</b>	101.5	53146.3	3.2	1.1524	0.00159
<b>E44</b>	26.1	23727.0	1.8	1.1634	0.00112
<b>E45</b>	57.2	37152.2	2.5	1.1497	0.00146
<b>R40</b>	59.2	45931.6	2.1	1.1521	0.00118
<b>R41</b>	79.3	42938.3	3.0	1.1528	0.00217
<b>R42</b>	78.7	40460.1	3.2	1.1474	0.00082
<b>R43</b>	76.1	35642.5	3.5	1.1430	0.00258
<b>R44</b>	38.8	35929.7	1.8	1.1563	0.00309
<b>L40</b>	80.7	41547.4	3.2	1.1434	0.00297
<b>L41</b>	97.8	53967.9	3.0	1.1430	0.00274
<b>L42</b>	96.4	42147.7	3.8	1.1420	0.00240
<b>L43</b>	57.4	27792.2	3.4	1.1471	0.00165
<b>L44</b>	28.6	13687.4	3.4	1.1488	0.00184
<b>V40</b>	140.3	48508.0	4.8	1.1380	0.00168
<b>V41</b>	167.2	44536.4	6.2	1.1345	0.00193
<b>V42</b>	152.9	44550.8	5.7	1.1372	0.00254
<b>V43</b>	48.1	33461.1	2.4	1.1543	0.00212
<b>V44</b>	186.5	67062.6	4.6	1.1372	0.00245
<b>V45</b>	63.5	32480.9	3.2	1.1406	0.00126
<b>D1</b>	65.5	53319.6	2.0	1.1500	0.00210
<b>C1</b>	86.0	50687.4	2.8	1.1697	0.00154
<b>R1</b>	68.8	41551.2	2.7	1.1732	0.00120
<b>E1</b>	58.5	41657.3	2.3	1.1631	0.00141
<b>L1</b>	97.1	45330.3	3.5	1.1584	0.00165
<b>Y1</b>	113.3	39460.4	4.7	1.1574	0.00154
<b>V1</b>	132.7	38340.7	5.7	1.1541	0.00149
<b>D2</b>	71.0	80984.7	1.4	1.1769	0.00208
<b>C2</b>	117.6	80622.7	2.4	1.1711	0.00257
<b>R2</b>	94.5	119320.9	1.3	1.1705	0.00375
<b>E2</b>	94.0	72561.2	2.1	1.1651	0.00239
<b>L2</b>	152.2	93137.3	2.7	1.1633	0.00274
<b>Y2</b>	169.2	87515.5	3.2	1.1592	0.00233
<b>V2</b>	159.7	73718.0	3.6	1.1578	0.00259
<b>D3</b>	54.8	60586.3	1.5	1.1786	0.00188
<b>C3</b>	75.0	48123.9	2.6	1.1702	0.00129
<b>R3</b>	64.3	41982.9	2.5	1.1728	0.00220
<b>E3</b>	89.2	64433.5	2.3	1.1650	0.00249



<b>L3</b>	90.7	55194.6	2.7	1.1668	0.00195
<b>Y3</b>	111.7	59583.5	3.1	1.1570	0.00226
<b>V3</b>	121.3	57106.0	3.5	1.1645	0.00180
<hr/>					
<b>D4</b>	58.0	91172.0	1.0	1.1790	0.00299
<b>C4</b>	60.4	63247.0	1.6	1.1673	0.00317
<b>R4</b>	68.2	73524.0	1.5	1.1693	0.00230
<b>E4</b>	80.8	112579.0	1.2	1.1687	0.00451
<b>L4</b>	95.1	117134.0	1.3	1.1589	0.00418
<b>Y4</b>	106.4	101945.0	1.7	1.1587	0.00238
<b>V4</b>	103.8	107359.0	1.6	1.1578	0.00429
<hr/>					
<b>Gasoline (Veron et al., 1999)</b>				1.2007	0.00110
<b>Natural (Elbaz-Poulichet et al., 1986)</b>				1.0800	0.02000
<b>Urban (Ayrault et al., 2012)</b>				1.1540	0.00200

**Table 9.** Lead content, lead enrichment factor and lead isotopic ratio for the 2001 suspended particulate matter (SPM) samples, the 2010/2011 SPM samples, and for the considered endmembers in the study. EF: enrichment factor (see text for calculations).

## Chapitre 5 – La spéciation du zinc dans la colonne d'eau de l'Orge

## Introduction générale

Dans le chapitre précédent, nous avons pu voir que les masses d’eau portant les particules de métaux d’origine urbaine provenaient essentiellement des eaux de ruissellement sur les surfaces urbaines et des eaux d’assainissement. Dans le chapitre 3 ont été mises en évidence les différences de comportement entre les différents éléments traces dans les compartiments dissous et particulaires, ainsi que la forte variabilité des concentrations en zinc dans la phase particulaire, variabilité bien supérieure à celle observée pour les autres métaux urbains. Ces variations propres au zinc dans la colonne d’eau de l’Orge ne sont pas sans rappeler le comportement particulier de ce métal dans la Seine (Priadi et al., 2012). De plus, la contamination au zinc fait figure de contamination majeure dans l’Orge du fait des fortes concentrations mesurées dans la phase particulaire. Nous nous sommes donc focalisés sur l’étude de la spéciation de cet élément dans les matières en suspension. Les objectifs de ce chapitre sont de déterminer quelles sont les phases porteuses de zinc dans la colonne d’eau mais aussi d’examiner les liens entre sources de zinc et spéciation. En effet, malgré de nombreuses études, le cycle biogéochimique de cet élément reste encore mal connu, d’autant plus en milieu urbain, où la nature et la quantité des apports varient à la fois dans le temps et dans l’espace. Dans ce type d’environnement, plusieurs questions subsistent : les particules porteuses de zinc se forment-elles au sein de la rivière ou plus tôt dans le cycle biogéochimique ? Le zinc entre-t-il en rivière essentiellement sous forme dissoute pour se lier (avec quelle cinétique) aux particules présentes ? Quelle est la dynamique de la spéciation solide de cet élément lors de changements de la physico-chimie des eaux et des matières en suspension (e.g., rejets urbains de temps de pluie, navigation) ?

## 1. Introduction

Le zinc est l'un des éléments traces les plus abondants à la surface de la terre, et c'est aussi un oligo-élément, essentiel à la survie de la plupart des organismes vivants. Lorsque cet élément s'accumule dans des compartiments de l'environnement comme les sols ou les rivières, il peut présenter des risques de toxicité, et déséquilibrer le milieu récepteur, par exemple en générant des modifications dans l'activité bactérienne ou en affectant les plantes, on parle alors de phytotoxicité (Nriagu, 1988 ; Ling et Xing, 2008). Cet élément est particulièrement émis dans l'environnement en contextes miniers (Roberts et al., 2002), industriels (Hernandez et al., 2003) ou urbains (Duzgoren-Aydin et al., 2006), ce qui aboutit généralement à des contaminations dans les milieux aquatiques associés. En solution, le zinc est réparti entre la phase dissoute et la phase particulaire. Les paramètres qui influencent cette répartition sont les conditions biologiques et physico-chimiques ainsi que la nature des MES au sein de la colonne d'eau. En rivière, le zinc est principalement associé aux MES (Warren et al., 1994). Dans certaines rivières, la concentration en zinc dissous présente une forte variabilité sur de petites échelles de temps (Lourino-Cabana et al., 2011), car en milieu urbain les sources de contamination sont nombreuses, diffuses et leurs rejets répartis dans le temps. La spéciation du zinc, qui correspond à l'état chimique de cet élément à un instant donné, est un paramètre essentiel en rivière parce qu'il détermine la mobilité de l'élément dans la colonne d'eau et donc sa biodisponibilité pour l'écosystème (Brown et al., 1999 ; Meylan et al., 2004 ; Donner et al., 2012).

Ces dernières années, la spéciation du zinc dans les environnements continentaux comme les rivières, les sols ou les eaux souterraines a beaucoup été étudiée car ce métal présente des propriétés physico-chimiques comparables à celles des autres métaux traces et est souvent présent en plus fortes concentrations dans les environnements de surface. Dans la littérature, outre les études en contextes particuliers, il existe beaucoup d'expériences contrôlées en laboratoire (Gondikas et al., 2011). Un large panel de techniques analytiques permet de déterminer la spéciation du zinc. Les plus couramment utilisées sont les extractions chimiques (Scheinost et al., 2002), la microscopie électronique associée à la microanalyse (Barett et al., 2011), ou encore l'absorption des rayons X (Liu et Wang, 2008 ; Juillot et al., 2011 ; Priadi et al., 2012). Cependant, aucune de ces techniques ne permet à elle seule de donner des résultats non équivoques, a fortiori lorsque les échantillons sont des échantillons environnementaux complexes qui présentent de nombreuses phases minéralisées, amorphes ou organiques. En effet, les extractions chimiques permettent de quantifier les stocks de zinc compris dans les différents compartiments géochimiques (échangeable, acido-soluble, oxydable, réductible...) mais pas de contraindre exactement les phases minéralogiques impliquées dans la libération du métal (Bacon et Davidson, 2008). La microscopie électronique, associée à la microanalyse, permet l'investigation des phases porteuses de zinc à l'échelle de la particule, apportant des indices sur leur morphologie, leur cristallinité et leur composition élémentaire, mais ne permet pas de conclure de manière quantitative sur l'abondance relative de ces phases dans l'échantillon. De plus

les phases dans lesquelles le zinc est trop dilué ne peuvent être mises en évidence. Enfin, l’absorption des rayons X (XANES et EXAFS) au seuil K du zinc aide à quantifier les proportions des phases porteuses lorsque les espèces ne sont pas trop nombreuses (Voegelin et al., 2005). Même si ces techniques s’améliorent en termes de sensibilité et précision au fil du temps, produisant des mesures de meilleure qualité, la spéciation solide du zinc dans la colonne d’eau reste difficile à déterminer du fait des concentrations relativement faibles en MES dans l’eau (contamination diffuse) et du fait des concentrations relativement faibles en zinc au regard de la sensibilité actuellement atteinte même par les installations les plus performantes. Il faut de plus considérer une grande variété de spéciations, variété spécifique au milieu, et difficile à identifier lorsque ces espèces ne contribuent que de façon mineure (moins de 10 % environ). Il faut aussi attacher une attention particulière aux possibles modifications de la spéciation dues aux changements de conditions redox, et donc prélever et conserver les échantillons en conditions inertes (Langner et al., 2011 ; Priadi et al., 2012). En conséquence, en contexte environnemental complexe, il est nécessaire d’avoir une approche intégrée et pluridisciplinaire qui associe ces différentes techniques analytiques pour conclure quant à la dynamique du zinc en rivière.

Dans notre cas, l’étude se place dans le bassin versant de l’Orge, dont la rivière subit une forte pression anthropique (Le Pape et al., 2012). Comme dans l’ensemble du bassin parisien, ce bassin versant est caractérisé par une forte contamination au zinc en rivière (Meybeck et al., 2007 ; Priadi et al., 2011), et les études précédentes menées sur la Seine montrent qu’elle est principalement due aux toitures en zinc de l’agglomération parisienne (Robert-Sainte et al., 2009). Ici, l’étude vise à mieux comprendre la dynamique du zinc par l’étude de sa spéciation solide, dans le compartiment rivière au sein du cycle biogéochimique de cet élément en milieu anthropisé. L’objectif final est de prévoir la stabilité des phases porteuses de cet élément et donc de connaître son potentiel de mobilité. On confrontera donc le comportement de ce métal en rivière à différentes conditions d’hydrodynamisme (à l’échelle temporelle) et l’on verra dans quelle mesure la spéciation identifiée permet de mettre en évidence les sources de cet élément. On s’appuiera pour cela sur des observations en microscopie électronique, associées à la microanalyse (MEB-EDS et MET-EDS) et des analyses d’absorption des rayons X au seuil K du zinc (XANES et EXAFS) d’échantillons de MES.

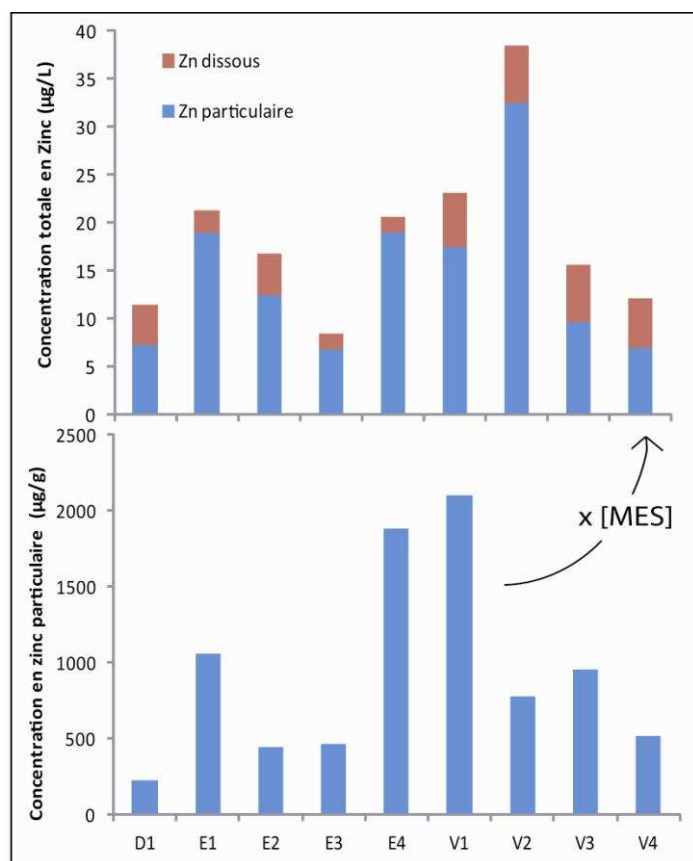
## 2. Résultats

Pour ce chapitre ont été sélectionnés 9 échantillons représentatifs du comportement du zinc sur le bassin versant. Il s’agit des 4 échantillons prélevés au site « Egly » (E1, E2, E3, E4) après la confluence avec la Rémarde qui draine un plateau majoritairement agricole ; les quatre échantillons prélevés à « Viry-Chatillon » (V1, V2, V3, V4) dans la zone la plus urbanisée du bassin versant ; et un échantillon prélevé à « Dourdan » (D1) pour déterminer la spéciation au site ayant la plus faible

influence urbaine. De plus, sur ces échantillons ont été effectuées la plupart des analyses physiques de caractérisation (MET-EDS/MEB-EDS/XAS).

## 2.1. Géochimie du zinc et minéralogie des matières en suspension

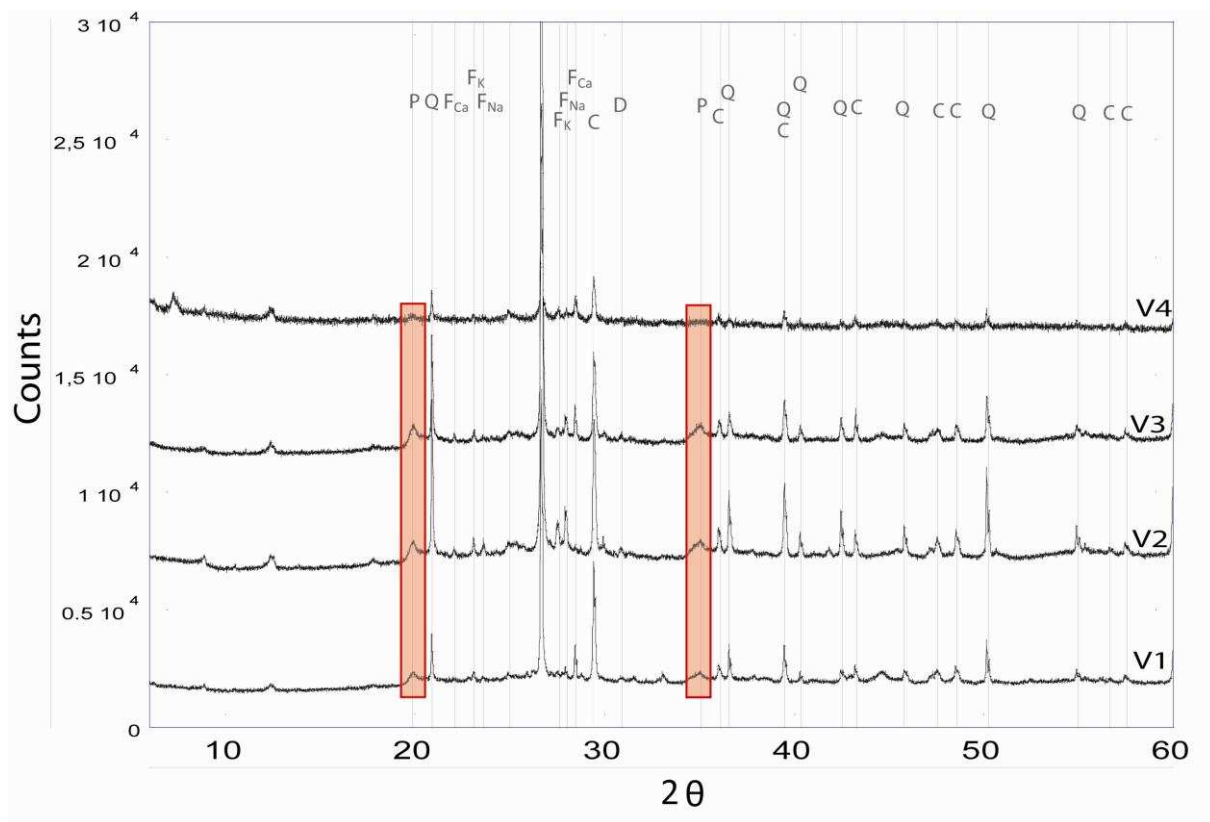
Pour chacune des 4 campagnes effectuées dans l'Orge aux sept points de prélèvements, on observe une nette tendance à l'augmentation des concentrations en zinc dissous et en zinc particulaire (MES, Figure 39, entre « D », « E » et « V ») d'amont en aval, suivant le gradient d'urbanisation (Le Pape et al., 2012). On observe de plus une augmentation de la proportion en zinc dissous ( $< 0.45 \mu\text{m}$ ) par rapport au zinc particulaire d'amont en aval du bassin versant (Figure 39), entre les échantillons du site « E » et ceux du site aval « V ». De plus, les concentrations en zinc dissous dans les rejets directs en rivière de type « ruissellement » ou « assainissement » sont nettement supérieures à celles de la rivière (Table 3, chapitre 3). Enfin, le zinc est corrélé aux autres métaux dits « urbains » (Sb, Pb et Cu) dans le compartiment dissous, mais la concentration en zinc présente une variabilité bien plus élevée que celles des autres métaux urbains dans le compartiment particulaire site à site (chapitre 3 ; Le Pape et al., 2012).



**Figure 39.** Concentrations totales et concentrations en zinc particulaire (MES) pour les échantillons sélectionnés.(description des sites et des échantillons : chapitre 2)

Les diffractogrammes des MES présentés pour le site « V » pour chacune des campagnes de mesure montrent que les phases minéralogiques principales constituant les MES sont des minéraux usuels

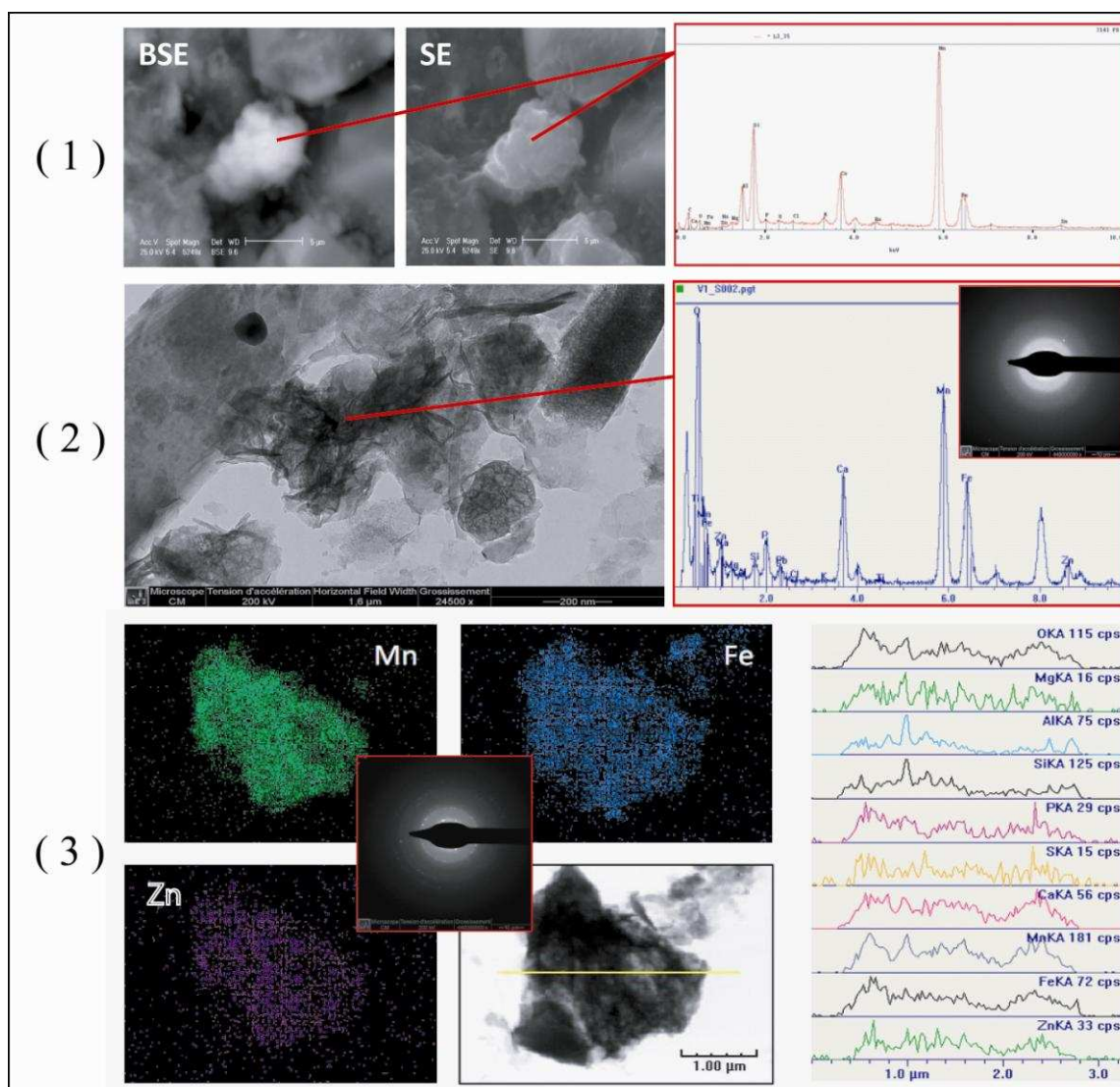
provenant de roches silicatées tels que le quartz et les feldspaths (Figure 40). On trouve également des phyllosilicates non identifiés ainsi que des minéraux carbonatés (calcite, dolomite).



**Figure 40.** Principales espèces minérales détectées dans les MES de l'Orge au site « V ». Q pour quartz, C pour calcite,  $F_K$  pour feldspath potassique,  $F_{Na}$  pour feldspath sodique,  $F_{Ca}$  pour feldpaths calcique, P pour phyllosilicates non différenciés. La zone encadrée présente les différences qualitatives identifiable dans l'abondance de certaines phases argileuses entre les campagnes de hautes eaux (2 et 3) et les campagnes de basses eaux (1 et 4).

## 2.2. Les phases porteuses de zinc en microscopie électronique

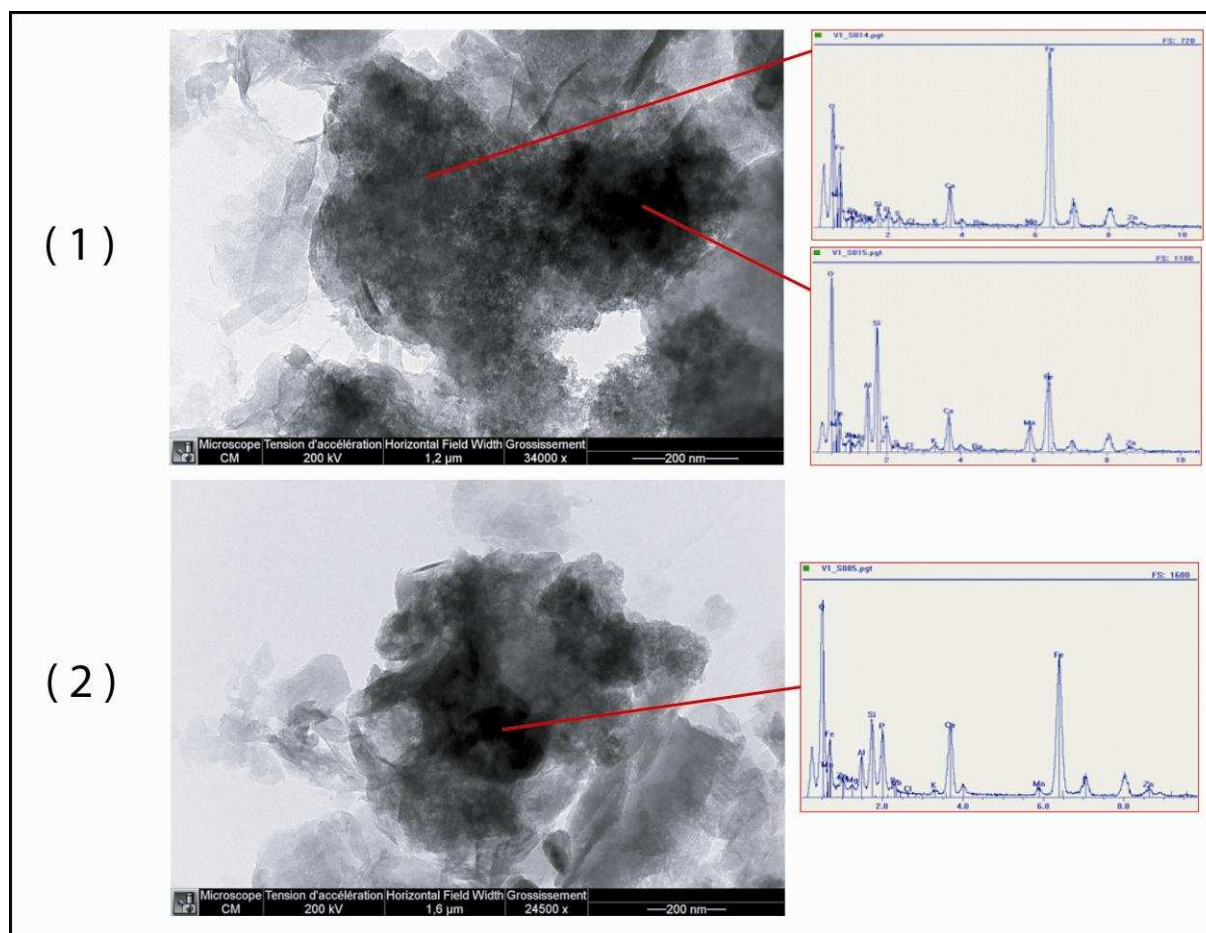
Des oxyhydroxydes de manganèse et des oxyhydroxydes de fer de tailles micrométriques sont présents dans les échantillons de MES (Figure 41). Un cliché de diffraction sur un oxyhydroxyde de manganèse montre que ces particules sont mal cristallisées (Fig 41 (2)). Sur les profils élémentaires dans l'oxyde de manganèse (Fig 41 (3)), on observe notamment une corrélation entre les signaux du zinc, du fer, du manganèse et du calcium. Le cliché de diffraction se rapportant à la particule analysée montre une cristallinité plus marquée qu'en (2). Les bandes de diffraction identifiées sont celles de l'illite. En effet, la particule d'oxyde surmonte une particule d'illite. Cela met en évidence l'association entre des particules argileuses et certains oxydes, qui ont parfois été identifiés sous forme de coatings à la surface de ces argiles.



**Figure 41.** Micrographies d'oxyhydroxydes mixtes de manganèse et de fer réalisées au MEB (1), au MET (2), (3) avec leurs spectres EDXS associés, et clichés de diffraction. (3) présente les résultats d'une cartographie EDXS, et d'un profil horizontal EDXS réalisée dans la particule.

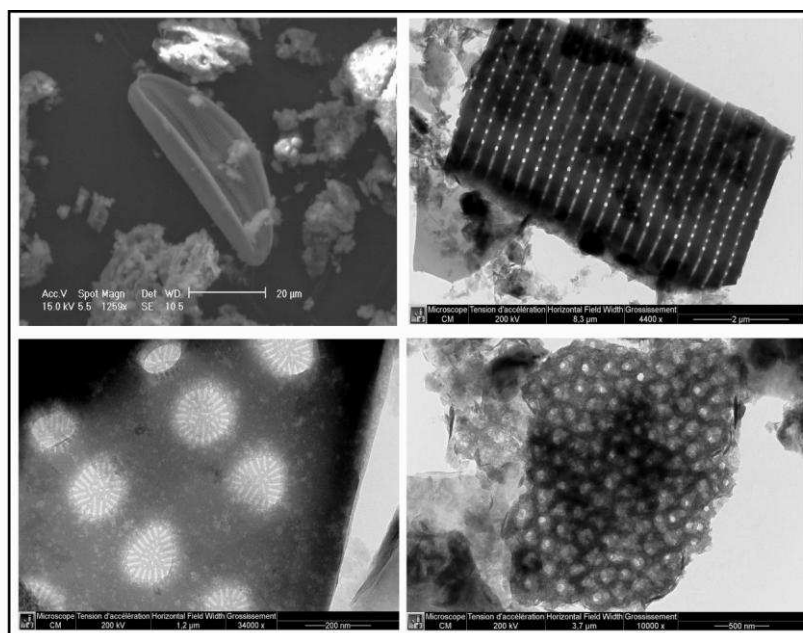
Des oxyhydroxydes de fer ont également été observés, avec moins de manganèse dans leur constitution, et contenant aussi du zinc (1-5% At Zn, Fig. 42). Ces phases sont également micrométriques et mal organisées. Les spectres EDS mettent en évidence les structures supports de ces oxydes. Dans la micrographie (1), le spectre indique une forte composante silice sous l'oxyde de fer, ainsi que des phases argileuses dans l'environnement proche. Dans la phase (2), on observe la présence de calcium et de phosphore, ce qui pourrait attester de la présence d'apatite ou de vivianite, minéraux par ailleurs observés dans les échantillons.





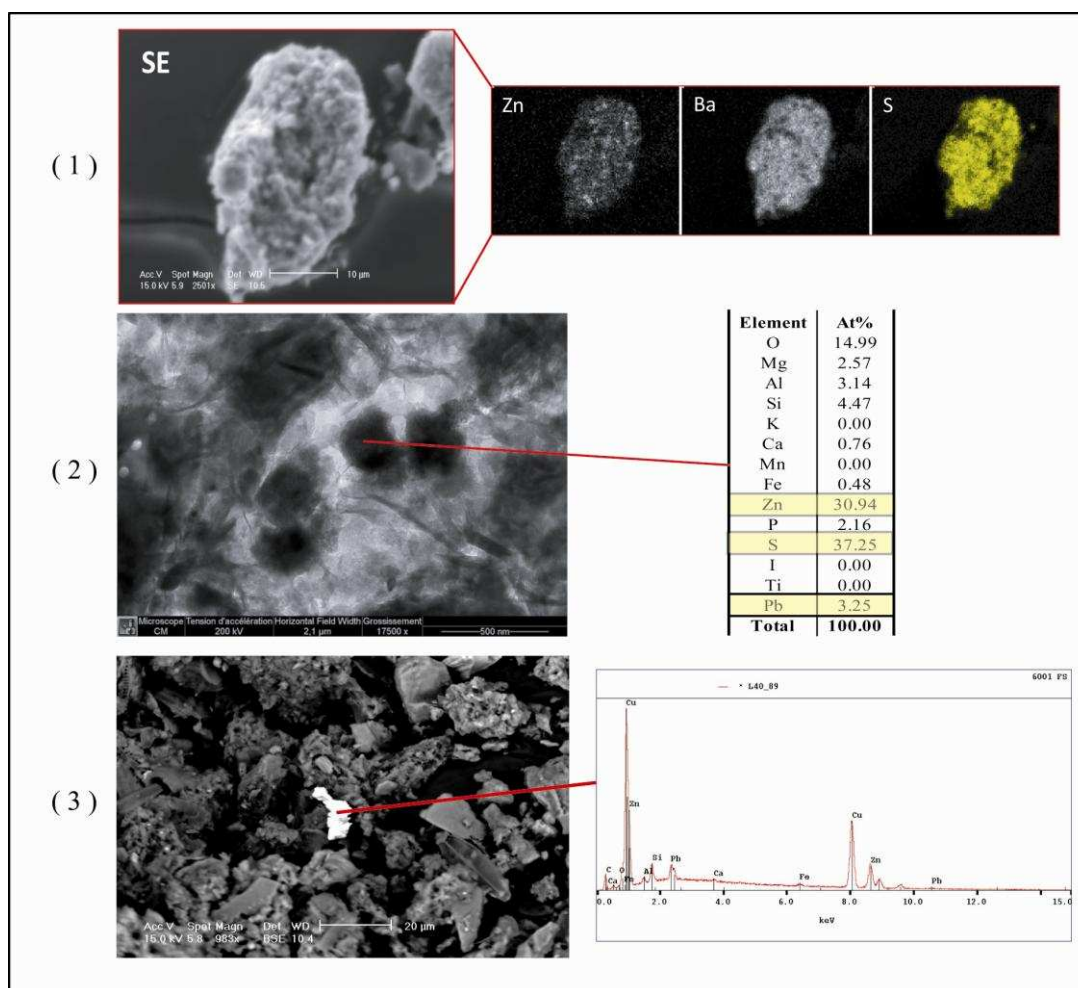
**Figure 42.** Oxyhydroxydes de fer observés au MET et spectres EDXS associés.

Des diatomées, de différents types, ont été observées en grande quantité dans les échantillons de MES récoltés dans l'Orge, mais ne présentent pas de Zn, tout du moins au seuil de détection du spectromètre à dispersion d'énergie (Figure 43).



**Figure 43.** Micrographies de diatomées réalisées au MEB et au MET. On observe différentes espèces, de tailles comprises entre 60 et quelques microns. Ces squelettes sont constitués de silice.

Enfin, des phases porteuses de zinc accessoires ont été détectées (Figure 44). Il s'agit de la barytine ( $\text{BaSO}_4$ , Fig. 45 (1)) et de sulfure de zinc ( $\text{ZnS}$ , Fig. 44, (2)). La particule de barytine identifiée est de grande taille (environ 20  $\mu\text{m}$  de largeur pour 60  $\mu\text{m}$  de hauteur) et la cartographie indique la présence de zinc. D'autres particules présentant la stœchiométrie de la barytine ont également été observées en grande quantité dans les MES de l'Orge, sous la forme de particules sphériques de taille micrométrique, mais celles-ci ne portaient pas de zinc. La particule de sulfure de zinc se présente sous la forme d'un cube d'environ 200 nm de côté. Cette particule est sans doute également constituée d'une fraction de plomb :  $(\text{Zn}_{0,9}\text{Pb}_{0,1})\text{S}$ . En effet, l'analyse chimique présentée montre que cette configuration permet d'obtenir une stœchiométrie correcte. Les autres particules de même taille visibles autour sont aussi des phases réduites, mais il s'agit de sulfures de fer de type  $\text{FeS}_2$ . Enfin, ont été également détecté de nombreux alliages qui associent le cuivre et le zinc (Fig. 44 (3)) mais également d'autres métaux tels que l'étain, l'argent, le plomb ou encore le chrome.

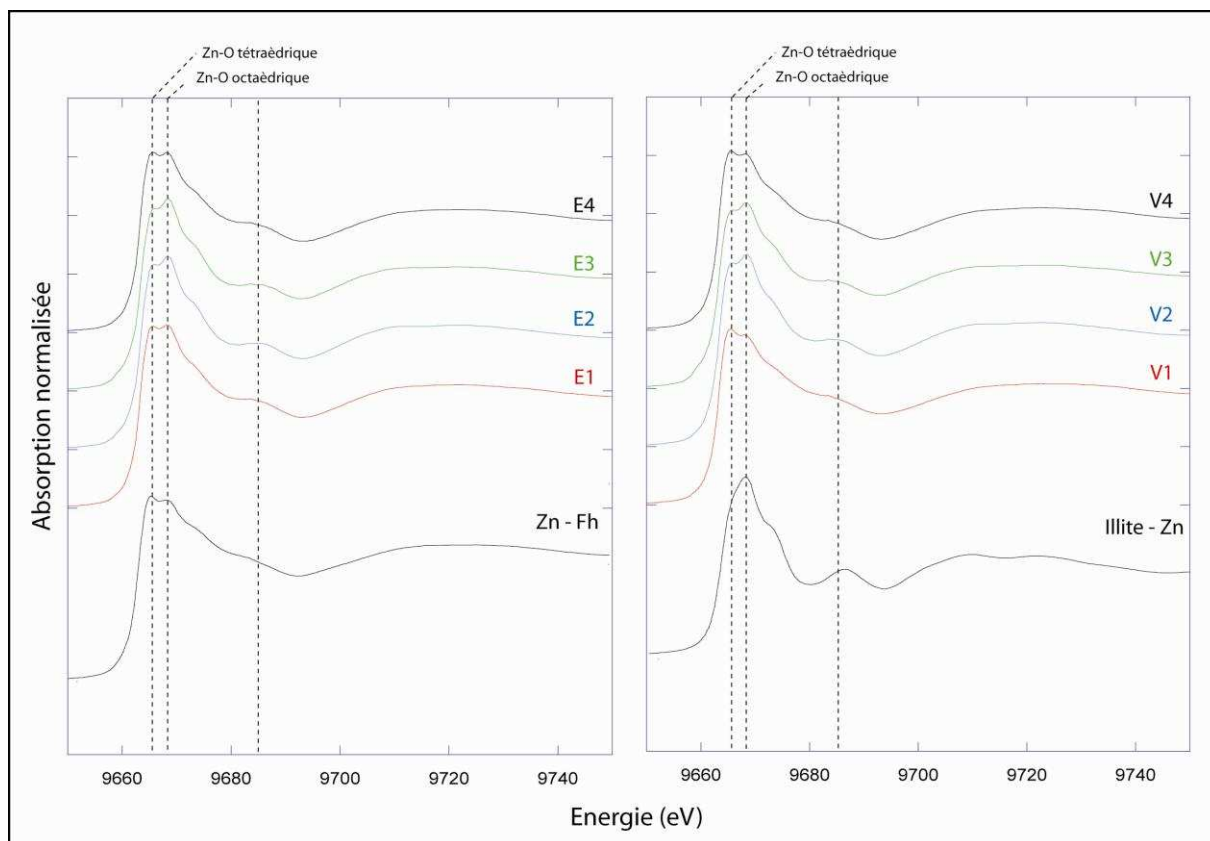


**Figure 44.** Phases porteuses de zinc accessoires - cartographie EDXS d'une particule de barytine porteuse de zinc (1), et micrographie d'une particule de  $(\text{Zn}_{0.9}\text{Pb}_{0.1})\text{S}$  (2) ;alliage cuivre-zinc (3).

### 2.3. Analyses XAS des échantillons de matières en suspension

Les analyses XAS en macro-faisceau des neuf échantillons étudiés et présentés précédemment (Fig. 39) ont été effectuées à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France) sur la ligne BM30B (FAME) avec l'assistance d'Isabelle Kieffer, Ingénieure de recherche sur la ligne. Les spectres XANES normalisés collectés sur les échantillons « E » et « V » sont présentés en Figure 45. Sur cette figure, on peut observer trois points caractéristiques des spectres présentant des variations d'un spectre à l'autre ; il s'agit des deux pics au niveau du seuil d'adsorption du zinc, et des oscillations de l'après seuil. Le premier pic au niveau du seuil correspond à l'association du zinc en conformation tétraédrique avec l'oxygène. Le second pic au niveau du seuil en association avec le bombement qui suit dans l'après seuil correspond à l'association du zinc en conformation octaédrique avec l'oxygène. Un premier examen rapide des spectres XANES montre que les échantillons prélevés lors des campagnes 1 et 4 n'ont pas les mêmes spéciations que ceux prélevés durant les campagnes 2 et 3. Les échantillons des campagnes 1 et 4 présentent en effet un premier pic plus intense alors que ceux des campagnes 2 et 3 présentent plutôt un bombement plus intense dans l'après seuil. A titre de

comparaison sont présentés les spectres du zinc adsorbé sur la ferrihydrite à pH 8, représentatif du zinc en conformation tétraédrique avec son premier voisin l'oxygène. De même, le spectre du zinc structural dans l'illite (140 µg Zn/g) est représentatif d'une conformation octaédrique du zinc avec l'oxygène comme premier voisin.



**Figure 45.** Spectres XANES en macro-faisceau au Seuil K du zinc pour les MES prélevées au sites « E » (à gauche) et « V » (à droite). Les références du zinc adsorbé sur la ferrihydrite et de zinc dans l'illite sont intégrés à titre comparatif.

Les mesures en EXAFS effectuées sur ces mêmes échantillons permettent d'affiner le modèle de contribution par combinaison linéaire d'espèce de références porteuses de zinc. Les résultats des calages du modèle de combinaisons linéaires, et les références utilisées sont indiqués dans le tableau 10 et les spectres et leur modélisation ( $\chi(k)k^3$ , et FFT) sont quant à eux disponibles en fin de chapitre (Fig. 48 et Fig. 49). Pour effectuer ces combinaisons linéaires, et compte tenu de la sensibilité de la méthode, nous avons choisi d'exclure toute composante dont la contribution est inférieure à 10 % dans la combinaison linéaire.

Les différents porteurs de zinc sélectionnés, dont la contribution est sans équivoque dans le calage sont les oxydes de fer (ferrihydrite et goethite), les phases argileuses (illite et kaolinite), la calcite, la silice amorphe et le phytate (matière organique phosphatée). Ces différentes spéciations ont en commun le fait que le zinc est en conformation tétraédrique avec l'oxygène comme premier voisin, sauf dans le cas de la composante argileuse où le zinc est majoritairement présent dans une conformation

octaédrique avec l'oxygène comme premier voisin. Le zinc métal est également une espèce qui apparaît dans les combinaisons linéaires. Ensuite, d'autres espèces qui ne sont pas ici représentées permettent d'améliorer le calage à la marge, comme le zinc associé à la birnessite (fort taux de couverture) ou encore le zinc structural dans les sulfures (ZnS). Ces spéciations ne représentent en revanche jamais plus de 10 % de contribution dans le spectre EXAFS, il n'est donc pas possible d'assurer leur existence dans les échantillons uniquement par cette technique.

References Echantillons	Zn-Fh	Zn-Gt	Zn-calcite	Zn-Siam	Zn-métal	Illite-Zn	Al LDH-Zn	Zn-phytate	Total	R-factor
<b>D1</b>	26.7	19.36	32.67	0	13.16	18.15	0	0	110	7,43.10 <sup>-2</sup>
<b>E1</b>	32.5	36.9	0	15.51	0	0	10.3	20.99	116	3.30.10 <sup>-2</sup>
<b>V1</b>	49.3	9.31	11.08	22.7	0	0	0	19.56	112	5.96.10 <sup>-2</sup>
<b>E2</b>	26.8	37.5	0	0	10.05	20.3	0	18.2	112	5,30.10 <sup>-2</sup>
<b>V2</b>	20.6	22.08	20.2	12.9	0	13.2	15.7	0	104	3,73.10 <sup>-2</sup>
<b>E3</b>	24.6	23.09	31.4	0	11.38	18.42	0	0	108	5.49.10 <sup>-2</sup>
<b>V3</b>	18.7	24.7	22.29	12.2	13.27	15.17	0	8	106	6.28.10 <sup>-2</sup>
<b>E4</b>	36.5	40.6	0	21.57	0	0	0	16.9	115	3.20.10 <sup>-2</sup>
<b>V4</b>	34.4	34.5	0	24.1	0	0	0	22.17	114.9	2.65.10 <sup>-2</sup>

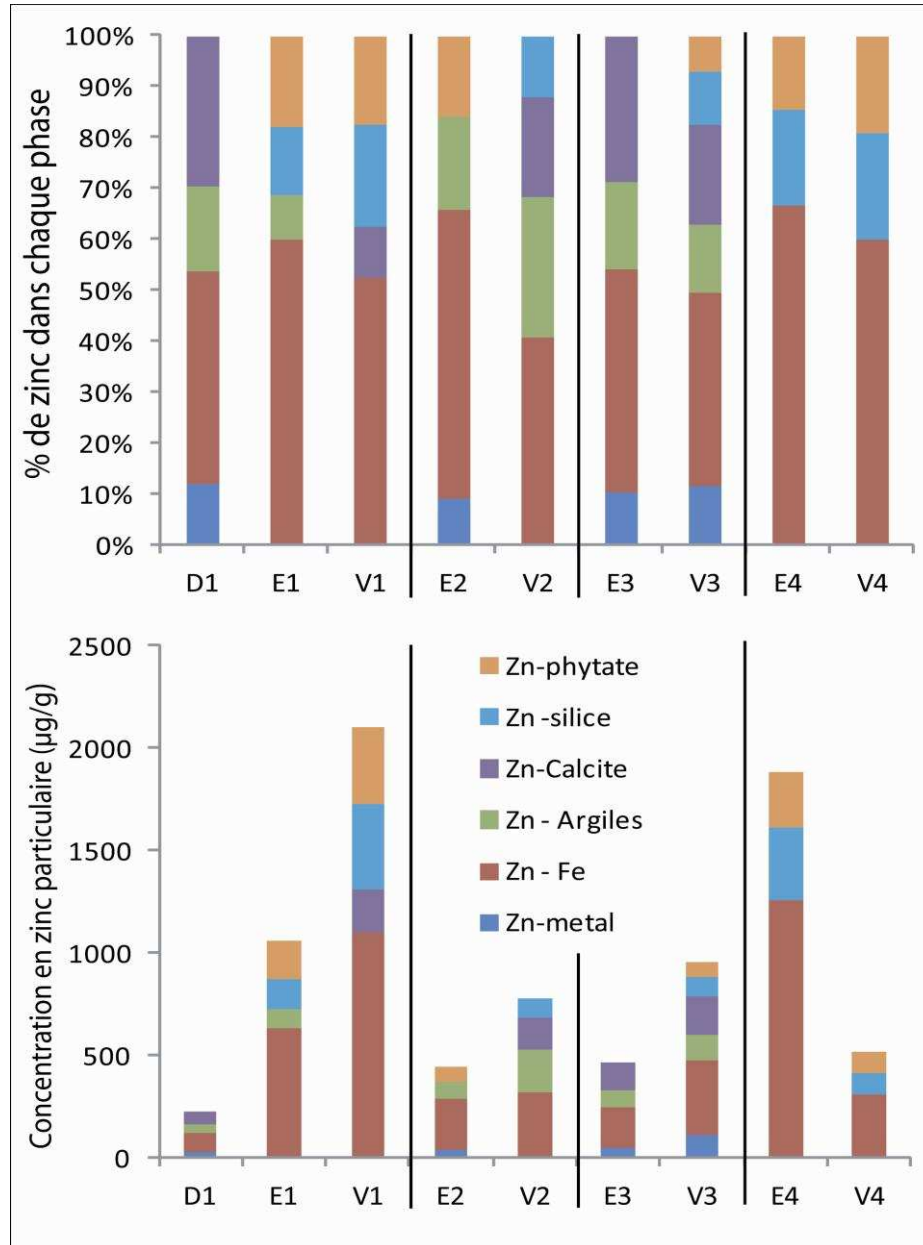
<b>Zn-Fh</b> - Zinc adsorbé sur la ferrihydrite	<b>Zn-métal</b> - Zinc métal enregistré en fluorescence
<b>Zn-Gt</b> - Zinc adsorbé sur la goethite	<b>Illite-Zn</b> - Zinc associé à l'illite
<b>Zn-calcite</b> - Zinc adsorbé sur la calcite	<b>LDH-Zn</b> - Zinc + Al associé à de la kaolinite
<b>Zn-Siam</b> - Zinc adsorbé sur la silice amorphe	<b>Zn-phytate</b> - Zinc adsorbé aux phytates

**Tableau 10.** Récapitulatif des résultats des combinaisons linéaires de spectres EXAFS de référence pour reconstituer les spectres obtenus avec les échantillons. Les contributions pour chaque espèce sont indiquées en % du total. Le R-factor est un indicateur de la qualité du calage. Plus sa valeur est faible et plus le calage est optimisé.

Grâce aux modélisations obtenues par combinaison linéaire des spectres de référence (Tableau 10), il est possible de construire différentes classes de spéciations : le zinc métal, les oxydes de fer (ferrihydrite et goethite) (Zn-Fe), les différentes composantes argileuses (Zn-argiles), la calcite (Zn-calcite), la silice amorphe et le phytate (Fig. 46). Les résultats indiquent que les phases porteuses majoritaires du zinc dans l'Orge sont les oxydes de fer (42 – 77 %, V2-E4) (Fig. 46). Ensuite, si l'on considère les échantillons aux sites « E » et « V », on observe plusieurs tendances correspondant à différentes conditions d'hydrodynamique. En effet, en période de basses eaux (campagnes 1 et 4), on observe surtout une association du zinc avec la silice amorphe (15-24 %) et avec la matière organique phosphatée (phytate, 17-22 %), tandis qu'en hautes eaux (campagnes 2 et 3), la calcite (0-31 %) et les composantes argileuses (15-29 %) semblent être les principaux porteurs de zinc. Il s'agit de tendances globales car on peut parfois observer du zinc porté par la calcite ou les argiles en basses eaux et du zinc porté par les phytates ou la silice amorphe en hautes eaux. Les spectres de certains échantillons (D1, E2, E3 et V3) sont caractérisés par un premier voisin à distance très courte juste après l'oxygène



dans la TF (Fig. 49) ; il s'agit du zinc métal. Ce zinc sous forme métallique n'a été détecté que dans des échantillons prélevés en hautes eaux. On note enfin que les contributions d'espèces dans le spectre de l'échantillon D1, représentatif de la spéciation du zinc en amont du bassin versant, sont différentes. Cet échantillon présente en effet une répartition plus proche de celle des échantillons de hautes eaux, avec une contribution majeure de la calcite mais aussi des argiles.



**Figure 46.** Contributions des espèces porteuses de zinc modélisées (en haut), et rapportées aux concentrations totales de zinc dans la phase particulaire (en bas).

### 3. Discussion

#### 3.1. Géochimie et partition

Le comportement du zinc dissous est relativement comparable à celui des autres métaux, définis précédemment comme urbains (Cu, Pb, et Sb). Cela signifie que l'on peut certainement identifier des sources communes de rejets de ces éléments dans le compartiment dissous. Les dynamiques spatiales et temporelles des concentrations en rivière présentées dans le chapitre 3, couplées aux analyses des sources du chapitre 4, montrent bien que les rejets directs en rivières de ruissellement ou d'assainissement présentent des concentrations en métaux dissous (et notamment en zinc) plus élevées que la rivière et de très faibles quantités de MES. Etant données les concentrations élevées de zinc dans l'Orge, on peut alors penser que ces rejets sont d'importantes sources de zinc dissous dans l'Orge. En plus de ces valeurs mesurées directement aux points de rejets, les tendances sont compatibles avec l'hypothèse de l'apport régulier en zinc dissous le long de l'Orge : on observe en effet une augmentation de la concentration en zinc dissous d'amont en aval (Fig. 39), mais également une augmentation moyenne en proportion de la phase dissoute par rapport à la phase particulaire (Fig. 39).

Dans le compartiment particulaire (MES), on a pu observer que le zinc présentait un comportement particulier (chapitre 3) qui diffère de celui des autres métaux urbains. Il présente en effet une variabilité beaucoup plus importante pour un même site considéré (Fig. 39), bien que la tendance soit à l'augmentation d'amont en aval avec le gradient d'urbanisation. Cela suggère des rejets ponctuels plus importants par rapport aux autres métaux, et surtout de fortes variations temporelles dans l'intensité des apports issus de chacune de ces sources. Cela pourrait également suggérer une différence de réactivité du zinc dans les MES par rapport aux autres métaux urbains.

La différence entre concentration particulaire et concentration totale (Fig. 39) est due aux quantités de MES présentes au moment du prélèvement, c'est à dire à la fois aux propriétés géomorphologiques de la rivière et à l'hydrodynamisme. Par exemple, on peut voir que « V2 » présente une concentration en zinc particulaire comparable à celle des autres campagnes à ce site, alors qu'en concentration totale, il s'agit de l'échantillon le plus contaminé. Cela fait donc intervenir des notions de répartition du zinc sur les particules en fonction du nombre de sites de fixation disponibles (Benoit et Rozan, 1999).

### **3.2. Les phases porteuses de zinc en rivière**

L'examen croisé de la spéciation grâce à la microscopie électronique et à l'absorption des rayons X met en lumière leur complémentarité. En effet, la microscopie électronique a permis de mettre en évidence des phases porteuses de zinc présentant une concentration supérieure à 1 % atomique dans le réseau cristallin. Ont alors pu être identifiées les particules porteuses usuellement rencontrées comme les oxydes de fer (Nowack et al., 2001 ; Contin et al., 2007) et de manganèse (Toner et al., 2006 ; Adams et al., 2009), connus pour leur fort pouvoir de rétention des éléments traces. La microscopie électronique a également permis d'identifier des phases accessoires telles que la barytine porteuse de zinc, phase pertinente en contexte de ruissellement urbain, puisque les particules de BaSO<sub>4</sub> servent à la

fabrication des freins de voitures (Osterle et al., 2001). Cette phase de  $\text{BaSO}_4$  porteuse de zinc a également été observée dans les réseaux d'assainissement par El Samrani et al. (2004). Dans ce travail les auteurs émettent alors l'hypothèse que les particules de barytine sont allochtones, et ils observent le développement de sulfures de zinc à leur surface. Ici, il est impossible de conclure quant à l'association du zinc sous forme de sulfure ou associé/adsorbé au  $\text{BaSO}_4$ . La microscopie électronique a également permis de mettre en évidence la présence de phases réduites telles que le sulfure de zinc dont la présence a été récemment rapportée en Seine (Priadi et al., 2012). Ces phases peuvent provenir d'environnements divers comme les réseaux d'assainissement (Houhou et al., 2009), et être formées par action bactérienne au sein de biofilms (Labrenz et al., 2000). Cependant, cette phase peut également se former à partir de nanoparticules de  $\text{ZnO}$  dans des sédiments (Lombi et al., 2012) où règnent des conditions anoxiques nécessaires à leur formation et en présence de matière organique. Cependant, dans le contexte du bassin versant de l'Orge, il ne semble pas que ce soit une espèce majeure dans les MES. Les analyses par absorption des rayons X ne permettent pas de détecter ces composants secondaires (phase porteuse contenant moins de 10 % du zinc particulaire total) mais donnent accès aux porteurs de zinc diffus dans les échantillons. On a ainsi pu détecter le zinc associé aux composantes argileuses, comme dans les sols (Juillot et al., 2003 ; Voegelin et al., 2005 ; Jacquat et al., 2009) où celui-ci est indétectable en microanalyse car trop peu concentré dans les particules (< 1% atomique). La présence de zinc associé à la silice amorphe a également été mise en évidence dans ce qui pourrait correspondre à une association entre les tests de diatomées et le zinc (Pokrovsky et al., 2005). Cette association paraît plausible dans l'Orge où de nombreuses diatomées ont été observées en microscopie (Fig. 43) et où les algues peuvent proliférer en période d'ensoleillement et de faible débit. Dans un milieu tel que l'Orge où les matières en suspension contiennent de la matière organique (la présence d'acides humiques et d'acides fulviques en diverses proportions a été mise en évidence par ATG), il apparaît comme logique qu'une partie du zinc lui soit associé (Jouvin et al., 2009) ; Au sein des différentes références EXAFS utilisées pour modéliser l'association Zn-matière organique, seul le phytate semble convenir (spectre tiré de Sarret et al., 2002). En effet, il n'est pas illogique que cette molécule se trouve dans ce genre d'environnement, on la trouve généralement dans les sols, formée à partir de débris végétaux. De plus, en microanalyse, il a été observé de nombreuses phases phosphatées, et dans cette molécule le phosphore intervient en second voisin du zinc. Il s'agit donc d'un modèle de matière organique phosphatée pertinent dans notre système. Le zinc métal a également été identifié dans les spectres EXAFS ; il présente en effet une distance caractéristique visible dans les TF juste après le premier voisin oxygène (Fig. 49 voir D1, E3 et V3). Cette référence n'est peut être pas tout à fait la bonne car il pourrait également s'agir d'une distance Zn-Cu par exemple, mais elle modélise bien la présence d'alliages métalliques. De plus, différentes particules d'alliages ont été observées dans les échantillons (Fig. 44 (3)). On peut donc voir ici que l'approche microscopique et l'approche spectroscopique sont des approches complémentaires, et que le couplage de ces deux



méthodes est indispensable pour appréhender la spéciation du zinc de manière qualitative et quantitative dans un milieu complexe tel qu'une rivière.

### 3.3. Variabilité spatio-temporelle de la spéciation du zinc

Les échantillons D1, E1 et V1, E2 et V2, E3 et V3, E4 et V4 présentent une majorité de phases porteuses similaires. En effet, indépendamment des variations spatio-temporelles, certaines phases porteuses restent les mêmes pour tous les échantillons analysés (Fig. 46), ce qui permet de définir une empreinte générale du bassin versant de l'Orge. Il s'agit du zinc adsorbé sur les oxydes de fer. Les oxydes de fer sont en effet connus pour leur capacité de rétention des éléments traces (Fig. 43, Waychunas et al., 2005), même si dans le cas de l'Orge la quantité portée par les oxydes n'est pas proportionnelle à la quantité totale de fer dans le système comme observé dans O'Day et al. (1998) qui concernait des sols fortement contaminés d'un site minier. Dans l'Orge, le fer est en effet contenu par des oxyhydroxydes mixtes de fer et manganèse amorphes ou faiblement cristallisés, présents seuls ou en coatings sur d'autres particules (Fig. 41 et Fig. 42), mais il est aussi contenu dans d'autres minéraux qui ne portent pas de zinc tels que les feldspaths ou encore certaines classes d'argiles. Enfin, la plupart des oxyhydroxydes de fer ou de manganèse contenant du zinc observés en microscopie présentaient une composante plus ou moins importante en phosphate, ce qui mettrait en évidence la présence de minéraux phosphatés tels que la vivianite, phosphate de fer (II), phase réduite qui pourrait porter du zinc. Cependant, en EXAFS, le zinc adsorbé sur la vivianite présente un spectre très proche de celui du zinc adsorbé sur la goethite (Taylor et al., 2008). Cela pourrait expliquer que malgré la présence de cette espèce portant du zinc diffus, la quantification reste possible par la spectroscopie d'absorption des rayons X, avec un classement de ces phosphates dans les oxydes de fer.

Ensuite, entre le site « E » et le site « V » pour une même campagne on observe de faibles variations dans l'identité et les proportions des espèces porteuses de zinc. Cela implique donc que sur un bassin versant de taille restreinte (1300 km<sup>2</sup>) comme celui de l'Orge, qui présente un seul type d'environnement géologique, et des conditions physico-chimiques relativement stables, l'identité des phases porteuses du zinc varie relativement peu. De plus, au niveau temporel, les résultats issus des analyses XAS (Fig. 46) montrent que la spéciation du zinc lors des campagnes effectuées en basses eaux (campagnes 1 et 4) et les campagnes 3 et 4 effectuées en hautes eaux présentent des spéciations proches. Elles diffèrent uniquement par une de leurs composantes : en basses eaux on trouve essentiellement le zinc adsorbé sur la silice amorphe et sur les phytates alors qu'en hautes eaux on trouve plutôt du zinc associé aux argiles et à la calcite. En effet, les périodes d'étiage sont propices à des épisodes de blooms algaires ou épisodes d'eutrophisations, qui permettent le développement, entre autres, des diatomées. Pinckley et al. (1998) ont observé des blooms de diatomées entre le mois de mai et le mois de juillet à une latitude comparable. Ces diatomées, dont l'exosquelette est constitué majoritairement de silice, fixent alors le zinc de manière diffuse (i.e. [Zn]<1000 µg/g). Ainsi, la

référence du zinc adsorbé sur la silice amorphe modélise bien ce phénomène, lors des investigations en XAS, tandis que ce porteur n'est pas repéré en microanalyse du fait de la dilution. Par ailleurs, les conditions d'étiage sont propices à l'association du zinc avec la matière organique (Zn-phytate), notamment sous la forme de colloïdes (Gondikas et al., 2010) ; de plus dans ce contexte la matière organique est peu diluée par les flux de particules qui pourraient exister en hautes eaux. Dans le cas des hautes eaux, la présence de la composante « zinc associé aux argiles » pourrait être expliquée par une forte mobilisation des sédiments de fond liée à l'augmentation de l'hydrodynamisme comme lors les crues. En effet dans le bassin versant de l'Orge, on dénombre beaucoup de zones de stockage de sédiments de fond, à composantes granulométriques essentiellement fines, qui sont remobilisées lors d'épisodes de fort hydrodynamisme. On peut ajouter à cela les apports directs après ruissellement de l'eau sur les sols. De plus, cela est en accord avec la Figure 40, où l'on distingue un pic plus intense correspondant aux phyllosilicates non différenciés lors des campagnes 2 et 3 que lors des deux campagnes basses eaux. Pour la même raison, étant donné l'hydrodynamisme en hautes eaux on retrouve du zinc métal provenant d'alliages remobilisés des sédiments de fond ou directement importés par le ruissellement sur les surfaces urbaines (échantillons E2, E3, et V3). Lors de la campagne 1, l'échantillon « D1 » qui représente le signal amont de l'Orge présente une spéciation différente d'« E1 » et « V1 », avec une composante du zinc associé aux argiles plus importante, ce qui pourrait confirmer le fait que le zinc porté par les argiles constitue en partie le fond géochimique du bassin versant de l'Orge. Ensuite, quand le parcours hydrologique normal de la rivière est modifié par les ouvrages hydrauliques, seule une faible proportion des argiles subsiste dans la colonne d'eau en l'absence d'un débit suffisant. Il s'agit probablement d'une phase minéralogique importante à considérer dans la colonne d'eau, notamment lors de l'abaissement des seuils.

### 3.4. Implications environnementales

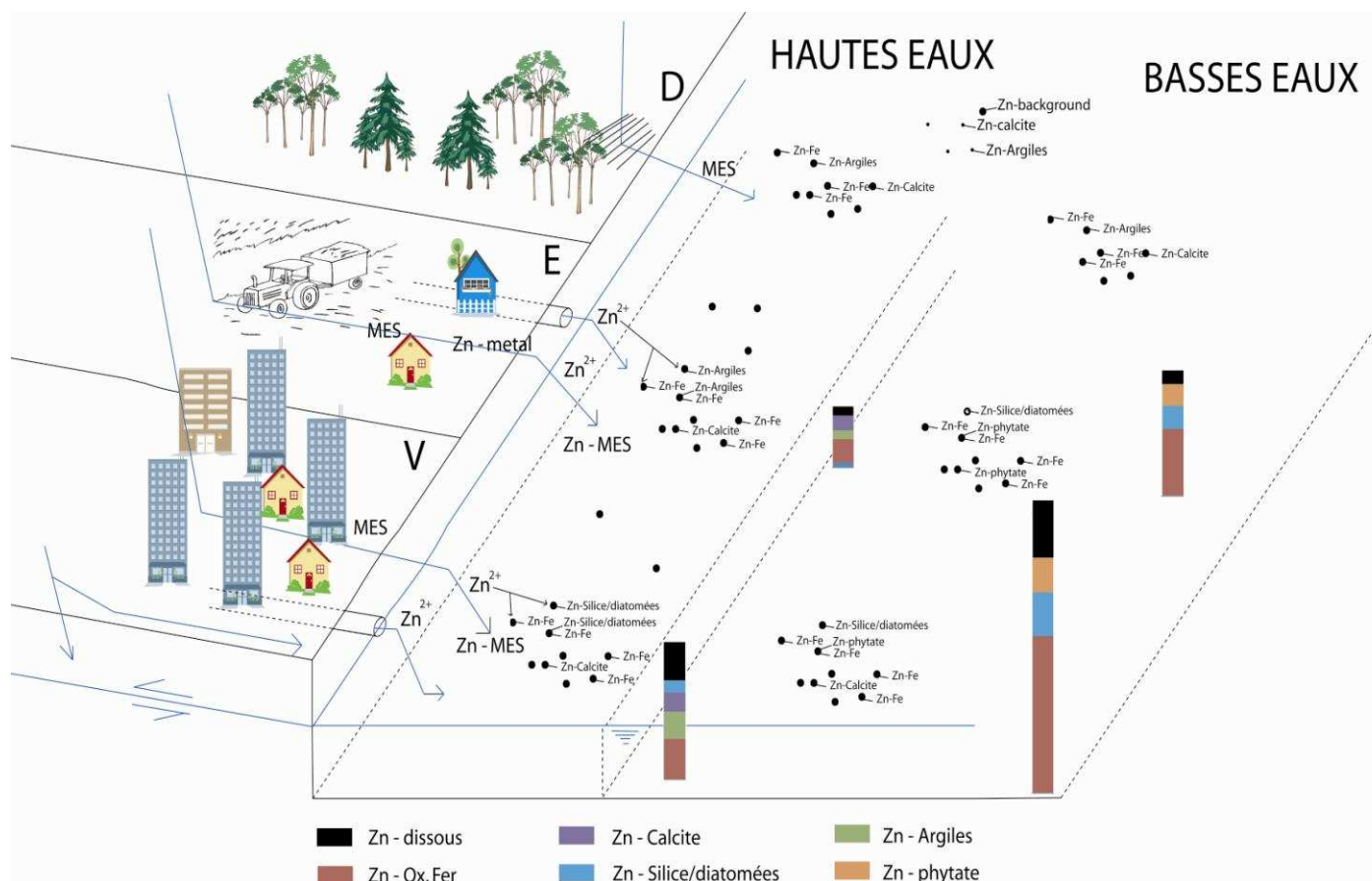
Cette étude montre que dans l'Orge, la spéciation solide du zinc est essentiellement caractérisée par la présence d'espèces adsorbées sur les particules des MES, ce qui suggère que les entrées de zinc en rivière se font essentiellement sous la forme dissoute. Cela est en accord avec la géochimie des rejets de ruissellement et d'assainissement qui présentent des concentrations élevées en zinc dissous. La maîtrise de la pollution en zinc en rivière passerait donc en priorité par une mise en conformité des réseaux séparatifs dans un territoire où l'urbanisation a progressé rapidement.

Le fait que la spéciation solide du zinc soit essentiellement constituée d'espèces adsorbées donne également des indications sur la réactivité potentielle du zinc particulaire. En effet, cela montre que la disponibilité du zinc dépend des paramètres de surface des MES, tels que leur charge de surface et leur surface spécifique. La stabilité de ces espèces est donc dépendante de la physico-chimie des eaux (i.e. force ionique, pH). En effet, à pH 8 pour une force ionique donnée, l'adsorption du zinc à la surface des diatomées en période de bloom algal est maximale, mais cette adsorption est réversible dans le cas

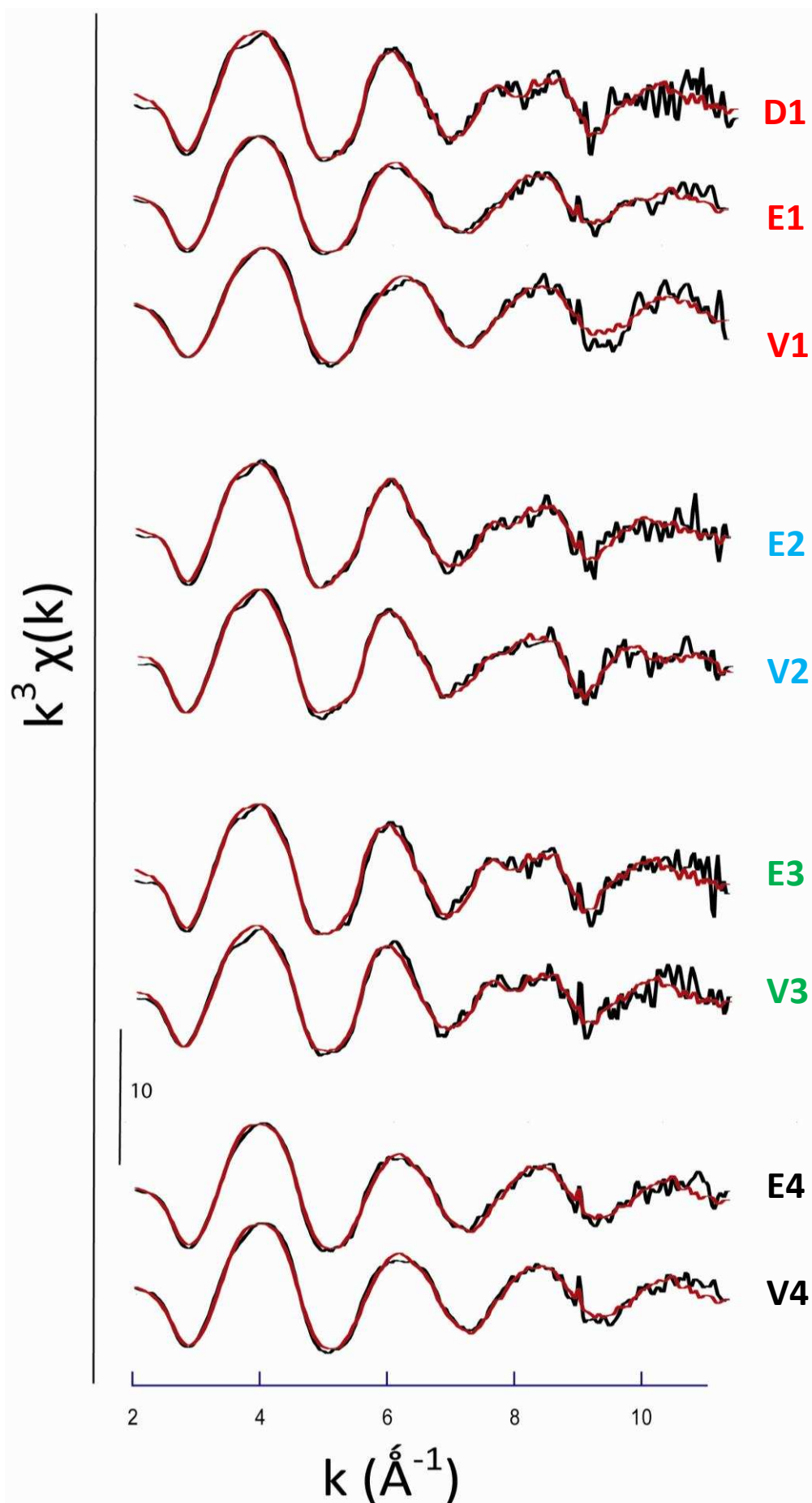
d'une acidification des eaux (Gélabert et al., 2006). Par conséquent, les processus qui mènent à l'eutrophisation des eaux, provoquant le stockage du zinc à la surface des diatomées, doivent être maîtrisés afin de limiter le relargage de zinc en solution à partir de ces porteurs. Dans le cas de la ferrihydrite, la densité de sites d'adsorption pour le zinc dépend du pH et est maximale pour un pH supérieur à 6,5. Ce minéral est donc également sensible à une baisse de pH et est susceptible de libérer du zinc en solution (Dyer et al., 2004). Enfin, le zinc adsorbé sur la calcite peut être également libéré lors d'une baisse du pH des eaux, du fait de la dissolution du minéral. En revanche, la sorption du zinc sur ce minéral semble indépendante de sa charge de surface (Zachara et al., 1988).

### 4. Conclusion

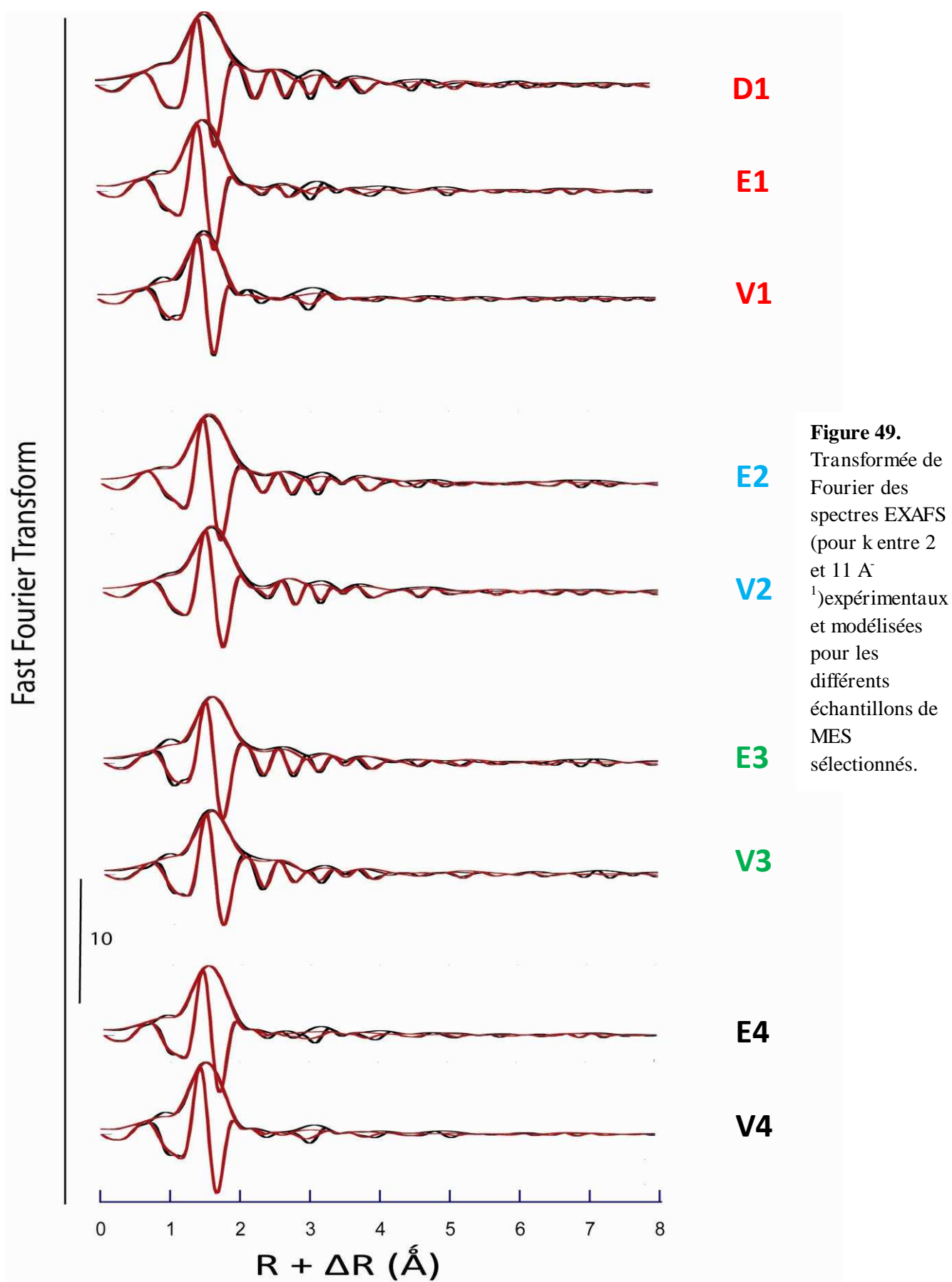
Dans un petit bassin versant urbanisé tel que l'Orge, la microscopie couplée à la microanalyse indique qu'il existe une grande variété de phases porteuses de zinc. Cependant, les analyses par spectroscopie des rayons X sous rayonnement synchrotron nous montrent qu'il n'existe que quelques phases qui constituent la majorité du stock. Les phases mises en évidence ici sont des phases dont la présence est attendue en rivière. En effet, le zinc associé aux argiles et à la calcite s'explique par les proportions importantes de ces phases minérales dans les MES, notamment en hautes eaux pour les argiles. Le zinc associé à la silice amorphe concorde avec l'apparition de blooms de diatomées lors d'épisodes basses eaux, en période d'eutrophisation, et le zinc associé à la matière organique phosphatée ne paraît pas illogique dans ce contexte. Ces différentes phases sont présentes dans des proportions relativement similaires, à l'exception des oxydes de fer, qui représentent la spéciation principale du zinc dans l'Orge. Cette phase porteuse a déjà été mise en évidence dans la Seine où elle constitue également une grande proportion dans la spéciation du zinc. D'un point de vue environnemental, cette étude montre que deux schémas de spéciation existent : l'un en hautes eaux où les concentrations en zinc particulières sont inférieures à celles enregistrées en basses eaux car diluées par la quantité de MES et l'autre en basses eaux, avec des concentrations particulières plus importantes. Dans les deux cas, il semble que l'association zinc-phases porteuses se fasse au sein de la rivière, et que seules les phases porteuses accessoires ne se forment pas dans la colonne d'eau (par exemple zinc associé à la barytine ou sulfures de zinc). On privilégiera alors un modèle conceptuel où la plus grande partie du zinc est rejetée dans la rivière sous forme dissoute, puis adsorbée aux différents éléments particuliers présents. La Figure 47 représente à titre de conclusion un schéma conceptuel interprétatif de la dynamique du zinc dans l'Orge.



**Figure 47.** Schéma d'interprétation de la dynamique du zinc dans le bassin versant de l'Orge.



**Figure 48.** Spectres EXAFS expérimentaux et modélisés pour les différents échantillons de MES sélectionnés.



## Conclusion et perspectives

Dans les bassins versants urbanisés, les rivières sont soumises à de fortes pressions anthropiques, qui perturbent l'équilibre des cycles biogéochimiques. Celles-ci sont en effet l'exutoire principal des eaux du bassin versant, souvent fortement contaminées par le lessivage des surfaces urbaines, et par les rejets domestiques et industriels. Les contaminations aux éléments traces sont alors d'autant plus fortes que la densité d'urbanisation est importante. En rivière, ces éléments traces sont impliqués dans des processus de nature physique, chimique ou biologique et présentent une partition caractéristique dans la colonne d'eau. La partition d'un ET dans la colonne d'eau entre la phase dissoute et la phase particulaire, et plus largement sa spéciation, définissent sa (bio)disponibilité pour les espèces de l'écosystème et donc son éventuelle toxicité. Dans ce contexte, les objectifs de cette thèse se situaient à différentes échelles. Il s'agissait de caractériser l'empreinte d'une rivière urbaine, en prenant le bassin versant de l'Orge comme bassin pilote, pour définir la nature des contaminations aux ETs et leurs sources, d'étudier les mécanismes de transfert des métaux entre phase dissoute et phase particulaire, et d'émettre des hypothèses quant à la réactivité des phases porteuses de métaux dans la colonne d'eau par une étude fine de la spéciation solide.

Pour remplir ces objectifs, nous avons choisi de développer une méthode de caractérisation pluridisciplinaire, associant mesures chimiques, traçage isotopique des sources, et mesures physiques de la spéciation solide. Du fait de la diversité des techniques analytiques utilisées, nous avons choisi de nous focaliser sur l'analyse des échantillons (eau et MES) issus de quatre campagnes d'échantillonnage réalisées le long de l'Orge, prenant quatre situations hydrologiques contrastées durant une année hydrologique, en choisissant un maillage de la rivière en sept sites, et en prenant en compte les affluents les plus importants.

Les résultats montrent que les concentrations en ETs augmentent à la fois dans les compartiments dissous ( $< 0,45 \mu\text{m}$ ) et particuliers d'amont en aval du bassin versant, en corrélation avec le gradient d'urbanisation. Ils ont permis de définir quels étaient les ETs spécifiques au contexte d'urbanisation (Pb, Zn, Cu et Sb). Cette évolution des concentrations d'amont en aval est de plus associée à une augmentation de la contribution de la phase dissoute par rapport à la phase particulaire (20 à 30 % en contribution totale par exemple pour le zinc de « D » à « V »), ce qui induit possiblement une plus grande biodisponibilité. Les résultats montrent que les rejets de ruissellement et d'assainissement ont une influence majeure sur la géochimie des eaux de l'Orge. L'analyse en composantes principales des données a montré que la variabilité spatiale des concentrations dans la phase dissoute est représentative des processus liés à l'urbanisation, tandis que la variabilité temporelle des concentrations dans le compartiment particulaire décrit plutôt la saisonnalité.

Dans l'analyse de la contamination aux ETs en utilisant des traceurs isotopiques, cette étude a mis en évidence une corrélation entre les concentrations en sulfates d'amont en aval (0,25 – 1 mmol/l) durant les différentes campagnes, et l'augmentation des ratios isotopiques  $\delta^{34}\text{S}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  (+2 à +12 et +6 to +13



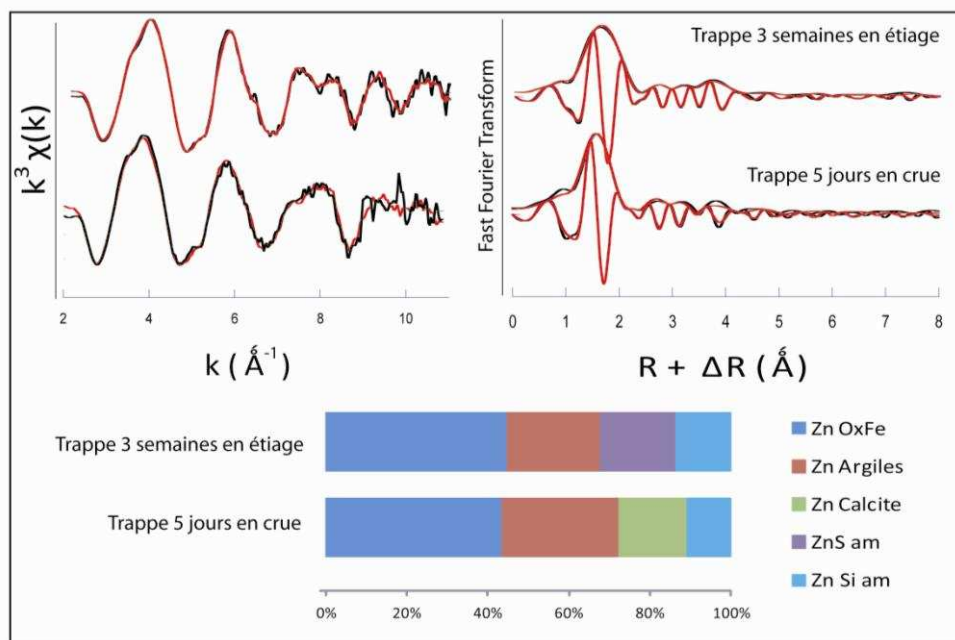
‰, respectivement). Cette évolution des signatures confirme une nouvelle fois l'influence des apports en eaux de ruissellement et d'assainissement en rivière. Cette étude a également mis en évidence un enrichissement en plomb dans les MES d'amont en aval (1 à 6), et l'utilisation du traceur  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  indique que le système, caractérisé par 3 pôles sources (pôle naturel, pôle essence au plomb, pôle urbain) il y a une dizaine d'année, peut désormais être décrit par deux pôles (pôle naturel et pôle urbain). En effet, on observe la disparition de la signature du plomb dans l'essence dans les MES, et les signatures des échantillons récents s'alignent entre le pôle naturel et le pôle urbain. Au final, les résultats montrent qu'il est possible de construire un indicateur hydrogéochimique de contamination de la rivière grâce au croisement de ces deux indicateurs isotopiques ( $\delta^{34}\text{S}[\text{SO}_4^{2-}]$  et  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  [MES]). La performance de cet indicateur de contamination urbaine tient au fait qu'il englobe à la fois les paramètres physico-chimiques de la rivière mais également les conditions d'hydrodynamisme.

Enfin, cette étude a montré que la spéciation solide du zinc, contaminant majeur du bassin versant, présentait différentes composantes en fonction de l'hydrodynamisme. Les phases porteuses principales du zinc dans l'Orge sont les oxydes de fer (42-77 %), présents dans tous les échantillons. En période de hautes eaux, une partie du zinc est portée par des particules argileuses (9-24 %) et la calcite (0-31 %), tandis qu'en basses eaux, le zinc est plutôt associé à la silice amorphe (15-24 %) et à la matière organique phosphatée (phytate, 16-22 %). On associe respectivement ces spéciations aux apports plus importants de particules en suspension contenant argiles et calcite dans la colonne d'eau en hautes eaux du fait de l'hydrodynamisme et à l'existence de blooms algaires de diatomées en basses eaux. D'autres phases porteuses accessoires de zinc (contribution inférieure à 10 % du zinc particulaire total) ont été mises en évidence grâce à la microscopie électronique associée à la microanalyse (zinc associé à la barytine ou encore sulfure de zinc). La caractérisation fine des oxydes en microscopie électronique à transmission montre que les oxyhydroxydes porteurs de zinc sont soit des oxydes de fer soit des oxydes de manganèse, présentant généralement une composante phosphate, qui pourrait être plutôt attribuée à la présence de matière organique phosphatée (phytate). Enfin, cette étude montre la prédominance d'espèces où le zinc est adsorbé, ce qui implique que le zinc entre en rivière principalement sous la forme dissoute, ce qui est en accord avec les fortes concentrations en zinc dissous et le faible taux de particules mesurés au niveau des rejets.

L'ensemble de ce travail témoigne de l'intérêt de coupler les approches (géochimie, isotopie, minéralogie) pour mieux appréhender une problématique environnementale. L'association des techniques et des expertises a donc permis de mettre en évidence la dynamique des ETs dans le bassin versant de l'Orge. Tout d'abord, l'étude a dégagé des approches efficaces et généralisables de monitoring des contaminations aux ETs. Ensuite, cette étude a apporté des connaissances fondamentales concernant la spéciation solide des métaux, et plus particulièrement du zinc dans les MES des rivières sous pression urbaine. Ces données quantitatives de spéciation du zinc n'étaient à ce jour disponibles que dans le cas de rivières drainant des zones minières et dans le seul cas de la Seine

en ce qui concerne les rivières urbaines. Enfin, cette étude a permis de diagnostiquer certains des dysfonctionnements d'un bassin versant d'environ 1 million d'habitants sous forte pression d'urbanisation. Ce diagnostic pourra ensuite permettre de dialoguer avec les autorités publiques en charge du traitement des contaminations, afin de mieux contraindre et limiter les émissions d'ETs en rivière. En ce qui concerne l'Orge, les enjeux principaux semblent être de maîtriser le traitement des circuits de rejets domestiques et de ruissellement, et d'effectuer une gestion maîtrisée et raisonnée des flux de particules en rivières, cela passant à la fois par le contrôle des surfaces de ruissellement et la gestion des stocks de sédiments de fond, notamment ceux stockés derrière les seuils.

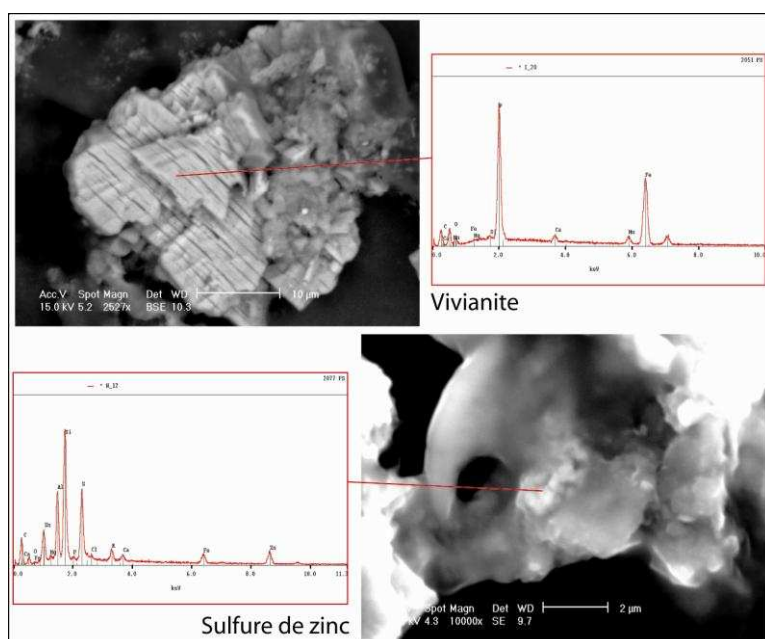
Cette étude a également soulevé de nouvelles questions et des travaux sont en cours pour compléter la réflexion sur certains aspects. Tout d'abord, des mesures d'isotopie du zinc ( $\delta^{66}\text{Zn}$ ) sont prévues sur les MES, afin d'examiner si une spéciation donnée correspond à une signature donnée, ce qui permettrait de mettre en évidence des sources spécifiques en contexte urbain. Par ailleurs, la rivière présente d'importants stocks de sédiments de fond, dans lesquels, en conditions anoxiques, des phases réduites porteuses de Zn peuvent se former par des processus de précipitation/dissolution (par ex. la vivianite, Taylor et al., 2008) ou par sulfato-réduction bactérienne (par ex. les sulfures de zinc, Labrenz et al., 2000). Il a en effet été montré que les phases porteuses réduites telles que les sulfures de zinc étaient toujours présentes en plus grandes quantités dans les trappes à sédiments (bioréacteurs en rivière) que dans les MES dans la Seine et il semble que ce soit le cas dans l'Orge (Figure 51).



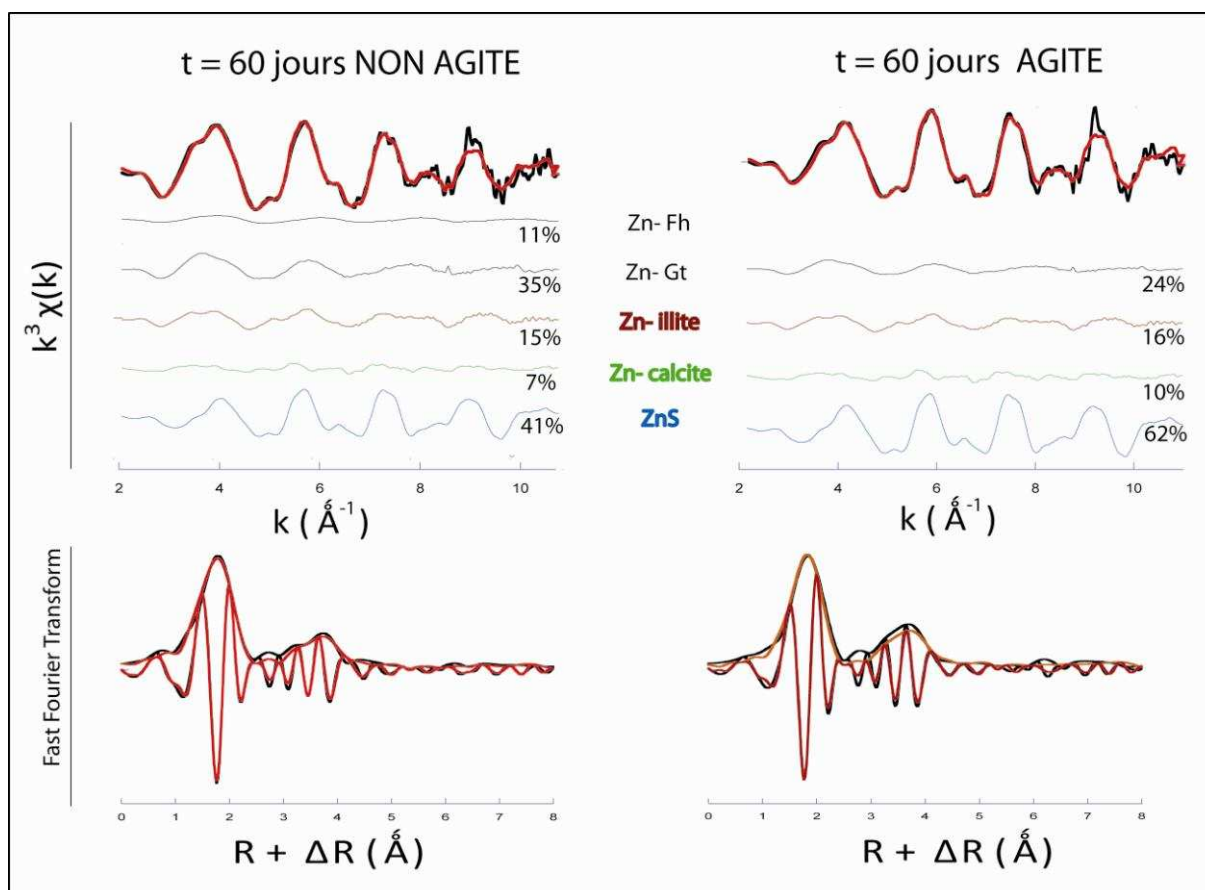
**Figure 51.** Spectres EXAFS expérimentaux et spectres modélisés par combinaison linéaire d'espèces de référence. Répartition du zinc entre diverses phases porteuses dans deux trappes à sédiments relevées dans l'Orge au point de prélèvement « Viry-Chatillon » (« V ») en juillet 2001 par Laure Tessier (2003).

Dans le cas de l'Orge, les sulfures de zinc dans les trappes semblent toutefois être présents en proportion moindre que dans la Seine (ici environ 20 % de ZnS pour V41, Fig. 51), ce qui expliquerait la faible proportion de phases réduites de zinc dans les MES lors de notre étude. Ces sulfures de zinc se sont formés durant les 3 semaines d'immersion de la trappe en rivière pendant un étiage prolongé au mois de juillet 2001. Cependant, au cours de la période de crue de 5 jours (Fig. 51) ayant elle aussi eu lieu en juillet, il n'y a pas de contribution de cette espèce dans la trappe. Cela signifie qu'en conditions d'hydrodynamisme important, les conditions anaérobies ne se développent pas dans ce réacteur en conditions naturelles, ou que le temps n'est pas suffisant pour qu'il y ait production d'espèces sulfurées par les bactéries.

Suite aux observations de ces phases réduites dans la Seine (Priadi et al., 2012) et dans l'Orge, nous avons pu définir les origines possibles de ces phases dans la colonne d'eau comme étant les réseaux d'assainissement, les sédiments de fonds ou encore les rejets des STEP. Etant donné que l'Orge présente d'importants stocks de sédiments, il semble pertinent d'examiner la spéciation du zinc dans les sédiments de fond. Pour cela, des expériences de diagenèse précoce et de remobilisation de sédiments de fond de rivière prélevés dans l'Orge au site d'Egly (« E ») ont été démarrées. Les résultats préliminaires de ces expériences de remobilisation montrent la disparition des sulfates dissous dans la colonne d'eau en fonction du temps, ce qui révèle l'implication de processus de sulfato-réduction au sein du sédiment. Les concentrations en zinc dissous ( $< 0,2 \mu\text{M}$ ) mesurées dans la colonne d'eau des batchs agités (A) et des batch non agités (NA) à chaque pas de temps sont restées stables autour de 200-250  $\mu\text{g/l}$ . Des phases réduites telles que la vivianite et les sulfures ont été observées en grande quantité en microscopie électronique (Fig. 52). La Figure 53 présente deux spectres EXAFS au seuil K du zinc effectués sur les sédiments de fonds après 60 jours de diagenèse anaérobie en batch.



**Figure 52.** Micrographies et microanalyses au MEB d'une particule de vivianite et de nanoparticules sphériques de sulfure de zinc agglomérées.



**Figure 53.** Spectres EXAFS expérimentaux et modélisés dans les sédiments des batchs agités et non agités après 60 jours de diagenèse précoce en anoxie. Les proportions dans le calage sont indiquées ainsi que les spectres de référence nécessaires à la modélisation.

On peut observer que dans les deux cas l'espèce majoritaire est le ZnS, mais contrairement à ce que l'on attendait il y avait plus de ZnS dans les sédiments du batch agité que dans le batch non agité (60 % de ZnS contre 40 %). La quantité de zinc particulaire totale a donc varié lors de la remobilisation : c'est-à-dire qu'une partie du zinc particulaire hors ZnS a changé de phase lors de la remobilisation et s'est associé soit au stock de zinc dissous, soit au stock de zinc colloïdal (i.e., des particules très fines mais cependant retenues par un filtre de 0,2  $\mu\text{m}$ ). Etant donné que les concentrations en zinc dissous n'ont pas varié, on peut dire qu'une grande partie du zinc se fixe aux colloïdes après remobilisation. On peut également conclure que dans ce contexte, le ZnS est une phase porteuse de zinc relativement stable et qui ne s'oxyde pas par simple remobilisation.

Il s'avère donc important de mieux expliquer ces processus de transfert d'une phase à l'autre lors des remobilisations, notamment en associant à ces mesures de spéciation des mesures de l'isotopie du zinc dans la phase particulaire pour appréhender les processus d'échanges entre les phases porteuses. Cela permettrait de caractériser des processus fondamentaux de fractionnement du zinc en conditions semi-contrôlées ( $T^\circ$ ,  $p\text{O}_2$ ,  $p\text{H}$ ...etc.), mais également de mettre en relation ces processus avec les variations de la spéciation de cet élément. De plus, puisque l'on sait que l'isotopie du zinc trace à la fois les

sources (à l'échelle du bassin versant) et les processus (à l'échelle des phases porteuses), il serait possible d'isoler par cette approche uniquement les processus, étant donné que le sédiment est homogène et provient d'un même site connu. Cela pourrait donc apporter des données fondamentales sur le fractionnement des isotopes du zinc en milieu environnemental complexe. L'étude du comportement du zinc dans ces zones de stockage de sédiments représente donc un enjeu décisif dans la mise en œuvre des politiques publiques en matière de gestion des flux de sédiments dans les bassins versants, d'autant plus lorsque la morphologie des rivières est profondément modifiée par les activités humaines.

## Références

- Adams J. P., Kirs Æ. R., Kearns Æ. L. E., et Krekeler M. P. S. (2009). Mn-oxides and sequestration of heavy metals in a suburban catchment basin of the Chesapeake Bay watershed. *Environmental geology*, 58, 1269-80.
- Agnieszka G. (2007). A review of geochemical background concepts and an example using data from Poland . *Environmental geology*, 52(5), 861-70.
- Ahlf, W., Drost, W., et Heise, S. (2009). Incorporation of metal bioavailability into regulatory frameworks — metal exposure in water and sediment. *J. Soils Sediments*, (9), 411-419.
- Allard T., Weber T., Bellot C., Damblans C., Bardy M., Bueno G., Nascimento N. R., Fritsch E., et Benedetti M. F. (2011). Tracing source and evolution of suspended particles in the Rio Negro Basin (Brazil) using chemical species of iron. *Chemical geology*, 280(1-2), 79-88.
- Allen H. E., Hansen D. J. (1996). The importance of trace metal speciation to water quality criteria. *Water environment research*, 68(1), 42-54.
- Alloway B. J., et Jackson A. P. (1991). The behavior of heavy-metals in sewage sludge-amended soils. *Science of the total environment*, 100, 151-76.
- Audry, S., Blanc, G., et Schäfer, J. (2006). Solid state partitioning of trace metals in suspended particulate matter from a river system affected by smelting-waste drainage. *Sci. Total Environ.*, 363(1-3), 216-36.
- Audry, S., Grosbois, C., Bril, H., Schäfer, J., Kierczak, J., et Blanc, G. (2010). Post-depositional redistribution of trace metals in reservoir sediments of a mining/smelting-impacted watershed (the Lot River, SW France). *App. Geochem.*, 25(6), 778-794.
- Ayrault S., Priadi C. R., Evrard O., et Bonté P. (2010). Silver and thallium historical trends in the Seine River basin. *Journal of Environmental Monitoring*, 2177-2185.
- Ayrault S., Roy-Barman M., Le Cloarec M-F., Priadi C., Bonté P., et Gopel C. (2012). Lead contamination of the Seine River, France : Geochemical implications of a historical perspective. *Chemosphere*, 87, 902-10.
- Bacon J. R., et Davidson C. M. (2008). Is there a future for sequential chemical extraction? *The Analyst*, 133(1), 25-46.
- Baize D., et Sterckeman T. (2001). Of the necessity of knowledge of the natural pedo-geochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements. *Science of the total environment*, 264(1-2), 127-39.
- Barrett J. E. S., Taylor K. G., Hudson-Edwards K. A., et Charnock J. M. (2011). Solid-phase speciation of Zn in road dust sediment. *Mineralogical magazine*, 75(5), 2611-29.
- Becquer T., Quantin C., Sicot M., et Boudot J-P. (2003). Chromium availability in ultramafic soils from New Caledonia. *Science of the total environment*, 301(1-3), 251-61.
- Benedetti M. F., Milne C. J., Kinniburgh D. G., Vanriemdijk W. H., et Koopal L. K. (1995). Metal-ion binding to humic substances – application of the non-ideal competitive adsorption model. *Environmental science and technology*, 29(2), 446-57.
- Benn T. M., et Westerhoff P. (2008). Nanoparticle silver released into water from commercially available sock fabrics. *Environmental science and technology*, 42(11), 4133-39.
- Benoit, G., et Rozan, T.F. (1999). The influence of size distribution on the particle concentration effect and trace metal partitioning in rivers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(1), 113-127.

## Références

- Bibby, R. L. et Webster-Brown, J. G. (2005). Characterization of urban catchment suspended particulate matter (Auckland region, New Zealand); a comparison with non-urban SPM. *Sci. Total Environ.*, 343(1-3), 177-97.
- Botta F., Lavison G., Couturier G., Alliot F., Moreau-Guigon E., Fauchon N., Guery B., Chevreuil M., et Blanchoud H. (2009). Transfer of glyphosate and its degradate AMPA to surface waters through urban sewerage systems. *Chemosphere*, 77(1), 133-39.
- Bottrell, S., Tellam, J., Bartlett, R., et Hughes, A., (2008). Isotopic composition of sulfate as a tracer of natural and anthropogenic influences on groundwater geochemistry in an urban sandstone aquifer, Birmingham, UK. *Applied Geochemistry*, 23, 2382-2394.
- Bourgeault, A., Gourlay-Francé, C., Priadi, C., Ayrault, S., et Tusseau-Vuillemin, M.-H., (2011). Bioavailability of particulate metal to zebra mussels: biodynamic modeling shows that assimilation efficiencies are site-specific. *Environ. Pollut.*, 159(12), 3381-9.
- Brenot A., Carignan J., France-lanord C., et Benoît M., (2007). Geological and land use control on  $\delta^{34}\text{S}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  of river dissolved sulfate: The Moselle River basin, France. *Chemical Geology*, 244, 25 - 41.
- Brown G. E. (1999). Mineral surfaces and bioavailability of heavy metals: A molecular-scale perspective. *Proceeding of the National Academy of Science USA*, 96(March), 3388-3395.
- Brown G. E., et Parks G. A. (2001). Sorption of trace elements on mineral surfaces: Modern perspectives from spectroscopic studies, and comments on sorption in the marine environment. *International geology review*, 43(11), 963-1073.
- Brown G. E., et Sturchio N. C. (2002). An Overview of Synchrotron Radiation Applications to Low Temperature Geochemistry and Environmental Science. *Reviews in mineralogy and geochemistry* n°49, chapter 1, 1-116.
- Carignan J., Libourel G., Cloquet C., et Le Forestier L. (2005). Lead isotopic composition of fly ash and flue gas residues from municipal solid waste combustors in France: implications for atmospheric lead source tracing. *Environmental science & technology*, 39(7), 2018-24.
- Charlesworth S., De Miguel E., et Ordonez A. (2011). A review of the distribution of particulate trace elements in urban terrestrial environments and its application to considerations of risk. *Environmental geochemistry and health*, 33(2), 103-23.
- Chen JB., Gaillardet J., Louvat P., et Huon S. (2009). Zn isotopes in the suspended load of the Seine River, France: Isotopic variations and source determination. *Geochimica et cosmochimica acta*, 73(14), 4060-76.
- Clark, I. D. et Fritz, P., 1997 edition. *Environmental isotopes in Hydrogeology*. Chapter 10 –Methods for field sampling, 279-280. Lewis publishers.
- Claypool, G. E., Holser, W. T., Kaplan, I. R., Sakai, H., et Zak, I., (1980). The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chem. Geol.*, 28, 199-260.
- Cloquet C., Carignan J., et Libourel G. (2006). Isotopic composition of Zn and Pb atmospheric depositions in an urban/Periurban area of northeastern France. *Environmental science & technology*, 40(21), 6594-600.
- Clozel B., et Conil P. (2006). Origin and mobility of heavy metals in contaminated sediments from retention and infiltration ponds. *Applied Geochemistry*, 21, 1781-1798.



- Cobelo-García A., Prego R., et Labandeira A., (2004). Land inputs of trace metals, major elements, particulate organic carbon and suspended solids to an industrial coastal bay of the NE Atlantic. *Water Res.*, 38(7), 1753-64.
- Collins, A.L., Walling, D.E., et Leeks G.J.L., (2005). Storage of fine-grained sediment and associated contaminants within the channels of lowland permeable catchments in the UK. In: *Sediment Budgets*. Walling, D.E., Horowitz, A. (eds). IAHS Publication No. 291. IAHS Press, Wallingford: 259–268.
- Contin M., Mondini C., Leita L., et De Nobili M. (2007). Enhanced soil toxic metal fixation in iron (hydr)oxides by redox cycles. *Geoderma*, 140 (1-2), 164-75.
- Cornu S., et Clozel B. (2000). Extractions séquentielles et spéciation des éléments trace métalliques dans les sols naturels. *Analyse critique. Etude et Gestion des Sols*, 7, 179-189.
- Councell T. B., Duckenfield K. U., Landa E. R., Callender E., (2004). Tire-wear particles as a source of zinc to the environment. *Environmental science and technology*, 38(15), 4206-14.
- Craig H. (1961). Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133: 1702-1703.
- Crane M., Kwok K. W. H., Wells C., Whitehouse P., et Lui G. C. S. (2007). Use of field data to support European water framework directive quality standards for dissolved metals. *Environmental science and technology*, 41(14), 5014-21.
- Davide V., Pardos M., Diserens J., Ugazio G., Thomas R., et Dominik, J. (2003). Characterisation of bed sediments and suspension of the river Po (Italy) during normal and high flow conditions. *Water research*, 37(12), 2847-64.
- Davis A. P., Shokouhian M., et Ni S. B. (2001). Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources . *Chemosphere*, 44(5), 997-1009.
- Dollfus et al., 1968. Geological Map BRGM of MELUN (1/80000) n°65
- Donner E., Ryan C. G., Howard D. L., Zarcinas B., Scheckel K. G., McGrath S. P., de Jonge M. D., Paterson D., Naidu R., et Lombi E. (2012). A multi-technique investigation of copper and zinc distribution, speciation and potential bioavailability in biosolids. *Environmental pollution*, 166, 57-64.
- Duzgoren-Aydin N. S., Wong C. S. C., Aydin A., Song Z., You M., et Li X. D. (2006). Heavy metal contamination and distribution in the urban environment of Guangzhou, SE China. *Environmental geochemistry and health*, 28(4), 375-91.
- Duzgoren-Aydin, N.S., (2007). Sources and characteristics of lead pollution in the urban environment of Guanzhou. *Sci. Total Environ.*, 385, 182-195.
- Dyer J. A., Trivedi P., Scrivner N. C., et Sparks D. L. (2004). Surface complexation modeling of zinc sorption onto ferrihydrite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 270(1), 56-65.
- El Samrani A.g. Lartiges B. S., Ghanbaja J., Yvon J., et Kohler A. (2004). Trace element carriers in combined sewer during dry and wet weather: an electron microscope investigation. *Water Research*, 38, 2063-76.
- Elbaz-Poulichet F., Seidel J-L., Casiot C., et Tusseau-Vuillemin M-H. (2006). Short-term variability of dissolved trace element concentrations in the Marne and Seine Rivers near Paris. *Science of the total environment*, 367(1), 278-87.

## Références

- Elbaz-Poulichet F., Holliger P., Martin J.M., et Petit D., (1986). Stable lead isotopes ratios in major French rivers and estuaries. *Sci. Total Environ.*, 54, 61–76.
- Elzinga E. J., et Sparks D. L. (2001). Reaction condition effects on nickel sorption mechanisms in illite-water suspensions. *Soil science society of America journal*, 65(1), 94-101.
- Elzinga E. J., et Sparks D. L. (2002). X-ray absorption spectroscopy study of the effects of pH and ionic strength on Pb(II) sorption to amorphous silica. *Environmental science and technology*, 36(20), 4352-57.
- Emmanuel S., Erel Y., (2002). Implications from concentrations and isotopic data for Pb partitioning processes in soils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66, 2517-2527.
- Estèbe A. (1996). Impact de l'Agglomération Parisienne et de ses Rejets de Temps de Pluie sur les Concentrations en Métaux des Matières en Suspension et des Sédiments en Seine en Période Estivale. Thèse soutenue le 6 octobre 1996. Université Paris XII-Val de Marne.
- Estebe A., Mouchel J-M., et Thevenot D. R. (1998). Urban runoff impacts on particulate metal concentrations in river Seine. *Water air and soil pollution*, 108(1-2), 83-105.
- Ettler V., Mihaljevič M., Šebek O., et Strnad L., (2005). Leaching of APC residues from secondary Pb metallurgy using single extraction tests: the mineralogical and the geochemical approach. *Journal Hazardous Materials*, 121, 149-157.
- EU water framework directive, (2000). European guidelines for dissolved heavy metal in surface waters.
- Fitzpatrick M., Long D., Pijanowski B. (2007). Exploring the effects of urban and agricultural land use on surface water chemistry, across a regional watershed, using multivariate statistics. *Applied Geochemistry*, 22(8), 1825-1840.
- Förstner U. (1976). Lake sediments as indicators of heavy-metal pollution. *Die Naturwissenschaften*, 63(10), 465-70.
- Gaboury, B. et Rozan, T. F. (1999) The influence of size distribution on the particle concentration effect and trace metal partitioning in rivers. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 63(1), 113-127.
- Gallon, C., Tessier, A., et Gobeil, C. (2006). Historical perspective of industrial lead emissions to the atmosphere from a Canadian Smelter. *Environmental science and technology*, 40, 741–747.
- Garrels R. M., et Thompson M. E. (1960). Oxidation of pyrite in ferric sulphate solution. *Amer. J. Sci.* 258, 57–67.
- Gélabert A., Pokrovsky O. S., Viers J., Schott J., Boudou a., et Feurtet-Mazel A. (2006). Interaction between zinc and freshwater and marine diatom species: Surface complexation and Zn isotope fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(4), 839-857.
- Gerke, T. L., Scheckel, K. G., Luther, M., et Drive, K., (2009). Identification and Distribution of Vanadinite ( $\text{Pb}_5(\text{V}_5 + \text{O}_4)_3\text{Cl}$ ) in Lead Pipe Corrosion By-Products. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 4412-4418.
- Gimeno-Garcia E., Andreu V., et Boluda R. (1996). Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. *Environmental Pollution*, 92(1), 19-25.

## Références

- Gobel P., Dierkes C., et Coldewey WC. (2007). Storm water runoff concentration matrix for urban areas. *Journal of contaminant hydrology*, 91(1-2), 26-42.
- Gondikas A. P., Jang E. K., et Hsu-Kim H. (2010). Influence of amino acids cysteine and serine on aggregation kinetics of zinc and mercury sulfide colloids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 347(2), 167-171.
- Gondikas A. P., Masion A., Auffan M., Lau B. L. T., et Hsu-kim H. (2011). Early-stage precipitation kinetics of zinc sulfide nanoclusters forming in the presence of cysteine. *Chemical Geology*, 329, 10-17.
- Gray C. W., McLaren R. G., et Roberts A. H. C. (2003). Atmospheric accessions of heavy metals to some New Zealand pastoral soils. *Science of the total environment*, 305(1-3), 105-15.
- Gromaire M. C., Chebbo G., et Constant A. (2002). Incidence of zinc roofing on urban runoff pollutant loads. The case of Paris. *Water science and technology*, 45(7), 113-22.
- Grosbois C., Meybeck M., Lestel L., Lefevre I., et Moatar F. (2012). Severe and contrasted polymetallic contamination patterns (1900-2009) in the Loire River sediments (France). *Science of the total environment*, 435-436, 290-305.
- Grosbois C., Négrel P., Fouillac C., et Grimaud D. (2000). Dissolved load of the Loire River: chemical and isotopic characterization. *Chemical geology*, 170(1-4).
- Guéguen C., et Dominik J., (2003). Partitioning of trace metals between particulate, colloidal and truly dissolved fractions in a polluted river: the Upper Vistula River (Poland). *App. Geochem.*, 18(3), 457-470.
- Heidel C., Tichomirowa M., et Bretkopf C., (2011). Sphalerite oxidation pathways detected by oxygen and sulfur isotope studies. *Appl. Geochem.* 26, 2247-2259.
- Heliosrybicka E., Adamiec E., et Aleksanderkwatczak U., (2005). Distribution of trace metals in the Odra River system: Water-suspended matter-sediments. *Limnologia - Ecology and Management of Inland Waters*, 35(3), 185-198.
- Hernandez L., Probst A., Probst J-L., et Ulrich E. (2003). Heavy metal distribution in some French forest soils: evidence for atmospheric contamination. *Science of the total environment*, 312(1-3), 195-219.
- Hernandez H., et Rodriguez R.(2011). Geochemical evidence for the origin of vanadium in an urban environment. *Environmental monitoring and assessment*, 184, 5327-42.
- Hochella M. F., Moore J. N., Golla U., et Putnis A. (1999). A TEM study of samples from acid mine drainage systems: Metal-mineral association with implications for transport. *Geochimica et cosmochimica acta*, 63(19-20), 3395-3406.
- Hochella M.F. Jr., Kasama T., Putnis A., Putnis C.V., et Moore J.N., (2005). Environmentally important, poorly crystalline Fe/Mn hydrous oxides: Ferrihydrite and a possibly new vernadite-like mineral from the Clark Fork River Superfund Complex. *Am. Miner.*, 90, 718-724.
- Hogervorst J., Plusquin M., Vangronsveld J., Nawrot T., Cuypers A., Van Hecke E. (2007). House dust as possible route of environmental exposure to cadmium and lead in the adult general population. *Environmental Research*, 103(1), 30-37.

## Références

- Holemann J. A., Schirmacher M., et Prange, A., (2005). Seasonal variability of trace metals in the Lena River and the southeastern Laptev Sea: Impact of the spring freshet. *Global Planet. Chang.*, 48, 112 - 125.
- Hornberger M. I., Luoma S. N., Cain D. J., Parchaso F., Brown C. L., et Bouse R. M., (2000). Linkage of Bioaccumulation and Biological Effects to Changes in Pollutant Loads in South San Francisco Bay. *Environ. Sci. Technol.*, 34(12), 2401-2409.
- Horowitz A. J. (2008). Determining annual suspended sediment and sediment-associated trace element and nutrient fluxes. *Science of the Total Environment*, 400(1-3), 315-343.
- Horowitz A. J., (2009). Monitoring suspended sediments and associated chemical constituents in urban environments: lessons from the city of Atlanta , Georgia , USA Water Quality Monitoring Program. *J. Soils Sediments*, (9), 342-363.
- Houba V. J. G., Temminghoff E. J. M., Gaikhorst G. A., et van Vark W. (2000). Soil analysis procedures using 0.01 M calcium chloride as extraction reagent. *Communications in soil science and plant analysis*, 31(9-10), 1299-1396.
- Houhou J., Lartiges B. S., Sieliechi J., Ghanbaja J., et Kohler A. (2009). Sources, nature, and fate of heavy metal-bearing particles in the sewer system. *The Science of the total environment*, 407, 6052-6062.
- Houhou J., Lartiges B. S., France-lanord C., Guilmette C., Poix S., et Mustin C., (2010). Isotopic tracing of clear water sources in an urban sewer: A combined water and dissolved sulfate stable isotope approach. *Water Res.*, 44, 256-266.
- Hurley J. P., Shafer M. M., Cowell S. E., Overdier J. T., Hughes P. E., et Armstrong D. E., (1996). Trace Metal Assessment of Lake Michigan Tributaries Using Low-Level Techniques. *Environ. Sci. Technol.*, 30(6), 2093-2098.
- Iijima A., Sato K., Yano K., Kato M., Kozawa, K., et Furuta N. (2008). Emission factor for antimony in brake abrasion dusts as one of the major atmospheric antimony sources. *Environmental science and technology*, 42(8),2937-42.
- Irvine K. N., Perrelli M. F., Ngoen-klan R., et Droppo I. G., (2009). Metal levels in street sediment from an industrial city: spatial trends , chemical fractionation , and management implications. *J. Soils Sediments*, (9), 328-341.
- Jacobson M. C., Charlson R. J., Henning R., et Gordon H. O. (2000). *Earth system Science: From biogeochemical cycles to global change*. Elsevier, International geophysics series, 72, 527 p.
- Jacquat O., Voegelin A., et Kretzschmar R. (2009). Soil properties controlling Zn speciation and fractionation in contaminated soils. *Geochimica et cosmochimica acta*, 73(18), 5256-5272.
- Jartun M., et Pettersen A. (2010) Contaminants in urban runoff to Norwegian fjords. *Science of the Total Environment*, 10, 155-161.
- Johnson C. M., Beard B. L., et Albarede F. (2004). Geochemistry of non-traditional stable isotopes. *Reviews in mineralogy and geochemistry*.
- Jouvin, D., Louvat P., Juillot F., Marechal C. N., et Benedetti M. F. (2009). Zinc Isotopic Fractionation: Why Organic Matters. *Environmental science and technology*, 43(15) 5747-54.
- Juillot F., Maréchal C., Morin G., Jouvin D., Cacaly S., et Telouk P. (2011). Contrasting isotopic signatures between anthropogenic and geogenic Zn and evidence for post-depositional fractionation

## Références

- processes in smelter-impacted soils from Northern France. *Geochimica et cosmochimica acta*, 75(9), 2295-2308.
- Kaplan I.R., et Rittenberg S.C., (1964). Microbiological fractionation of sulfur isotopes. *J. Gen. Microbiol.* 34, 195–212.
- Knöller K., Trettin R., et Strauch G., (2005). Sulfur cycling in the drinking water catchment area of Torgau-Mockritz (Germany): insights from hydrochemical and stable isotope investigations. *Hydrol. Process.* 19, 3445– 3465.
- Komárek M., Ettler V., Chrastný V., et Mihaljevic M. (2008). Lead isotopes in environmental sciences: a review. *Environment International*, 34, 562-77.
- Komárek, M., Ettler, V., Chrastný, V., et Mihaljevic, M., (2008). Lead isotopes in environmental sciences: a review. *Environ. Int.*, 34, 562-77.
- Krug K., Dik J., den Leeuw M., Whitson A., Tortora J., Coan P., Nemoz C., et Bravin A. (2006). Visualization of pigment distributions in paintings using synchrotron K-edge imaging Source. *Applied physics A- Materials science & processing*, 83(2), 247-51.
- Kumpiene J., Lagerkvist A., et Maurice C., (2008). Stabilization of As , Cr , Cu , Pb and Zn in soil using amendments – A review. *Waste Manage.*, 28, 215-225.
- Labrenz M., Druschel G. K., Thomsen-Ebert T., Gilbert B., Welch S. A., Kemner K. M., Logan G. A., Summons R. E., De Stasio G., Bond P. L., Lai B., Kelly S. D., et Banfield J. F. (2000). Formation of sphalerite (ZnS) deposits in natural biofilms of sulfate-reducing bacteria. *Science*, 290(5497), 1744-47.
- Landmeyer J. E., Bradley P. M., et Bullen T. D. (2003). Stable lead isotopes reveal a natural source of high lead concentrations to gasoline-contaminated groundwater . *Environmental geology*, 45(1), 12-22.
- Langner P., Mikutta C., et Kretzschmar R. (2012). Arsenic sequestration by organic sulphur in peat. *Nature geosciences*, 5(1), 66-73.
- Lau B. L. T., et Hsu-Kim H. (2008). Precipitation and Growth of Zinc Sulfide Nanoparticles in the Presence of Thiol-Containing Natural Organic Ligands. *Environmental science and technology*, 42(19), 7236-41.
- Le Cloarec, M.F., Bonté, P., Lestel, L., Lefèvre, I., et Ayrault, S., sous presse. Sedimentary record of metal contamination in the Seine River during the last century. *Physics and Chemistry of the Earth*
- Le Pape, P., Ayrault, S., et Quantin, C., (2012). Multivariate analysis of trace metal geochemistry in the water column of the urban Orge River, France. *J. Hydrology*, in press.
- Lin D., et Xing B. (2008). Root uptake and phytotoxicity of ZnO nanoparticles. *Environmental science and Technology*, 42(15), 5580-85.
- Liu S-H., et Wang H. P. (2008). Fate of zinc in an electroplating sludge during electrokinetic treatments. *Chemosphere*, 72(11), 1734-38.
- Lombi E., Donner E., Tavakkoli E., Turney T. W., Naidu R., Miller B. W., et Scheckel K. G. (2012). Fate of Zinc Oxide Nanoparticles during Anaerobic Digestion of Wastewater and Post-Treatment Processing of Sewage Sludge. *Environmental science and technology*, 46(16), 9089-96.

## Références

- Lourino-Cabana B., Billon G., Magnier A., Prygiel E., Baeyens W., Prygiel J., Mikkelsen O., et Ouddane B. (2011). Evidence of highly dynamic geochemical behaviour of zinc in the Deûle river (northern France). *Journal of environmental monitoring*, 13, 2124-33.
- Luoma S. M., et Rainbow P. S. (2008). *Metal Contamination in Aquatic Environments Science and Lateral Management*, Cambridge University Press.
- Lye, D. J. (2009). Rooftop runoff as a source of contamination: A review. *Science of the Total Environment*, 407(21), 5429-34.
- MacLean L. C. W., Beauchemin S., et Rasmussen P. E. (2011). Lead Speciation in House Dust from Canadian Urban Homes Using EXAFS, Micro-XRF, and Micro-XRD. *Environmental science and technology*, 42(8), 2937-42.
- Manceau A., Marcus M. A., Tamura N. (2002). Quantitative Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments by Synchrotron X-ray Techniques. *Reviews in mineralogy and geochemistry* n°49, chapter 7, 341-428.
- Manceau A., Marcus M. A., Tamura N., Proux O., Geoffroy N. Lanson B. (2004). Natural speciation of Zn at the micrometer scale in a clayey soil using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction. *Geochimica et cosmochimica acta*, 68(11), 2467-83.
- Meybeck M., Lestel L., Bonte P., Moilleron R., Colin J-L., Rousselot O., Hervé D., De Ponteves C., Grosbois C., et Thevenot D. R. (2007). Historical perspective of heavy metals contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine River basin (France) following a DPSIR approach (1950-2005). *Science of the total environment*, 375(1-3), 204-31.
- Meybeck M., De Marsily G., et Fustec E. (1998). *La Seine en son bassin. Fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé*. Elsevier.
- Meybeck M., Horowitz A. J., et Grosbois C., (2004). The geochemistry of Seine River Basin particulate matter: distribution of an integrated metal pollution index. *Sci. Total Environ.*, 328, 219-236.
- Meybeck M., Lestel L., Bonté P., Moilleron R., Louis J., Rousselot O. (2007). Historical perspective of heavy metals contamination ( Cd , Cr , Cu , Hg , Pb , Zn ) in the Seine River basin ( France ) following a DPSIR approach ( 1950 – 2005 ). *Sci. Total Environ.*, 375, 204 - 231.
- Meylan S., Behra R., et Sigg L. (2004). Influence of metal speciation in natural freshwater on bioaccumulation of copper and zinc in periphyton: A microcosm study. *Environmental science and technology*, 38(11), 3104-11.
- Michalik A., et Migaszewski Z.M., (2012). Stable sulfur and oxygen isotope ratios of the Swietokrzyski National park spring waters generated by natural and anthropogenic factors (south-central Poland). *Appl. Geochem.*, 27, 1123-1132.
- Michelot J-L. (1988). *Hydrologie isotopique des circulations lentes en milieu cristallin fracturé : essai méthodologique*. Thèse soutenue le 5 février 1988. Université Paris sud.
- Mokone T. P., van Hille R. P., Lewis A. E. (2012). Metal sulphides from wastewater: Assessing the impact of supersaturation control strategies. *Water research*, 46(7), 2088-2100.

## Références

- Montarges-pelletier E., Jeanneau L., Faure P., Bihannic I., Barres O., et Lartiges B. S., (2007). The junction of Fensch and Moselle rivers , France: mineralogy and composition of river materials. *Environ. Geol.*, 53, 85-102.
- Négrel P., et Petelet-Giraud E., (2012). Isotopic evidence of lead sources in Loire River sediment. *Appl. Geochem.*, in press.
- Nicholson F. A., Smith S. R., Alloway B. J., Carlton-smith C., et Chambers B. J. (2003). An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *The Science of the total environment*, 311, 205-19.
- Norra S. (2009). The astysphere and urban geochemistry-a new approach to integrate urban systems into the geoscientific concept of spheres and a challenging concept of modern geochemistry supporting the sustainable development of planet earth. *Environmental science and pollution research international*, 16(5), 539-45.
- Novak M., Kirchner J.W., Groscheova H., Havel M., Cerny J., Krejci R., et Buzek F., (2000). Sulfur isotope dynamics in two Central European watersheds affected by high atmospheric deposition of SOx. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 64, 367-383.
- Nowack B., Kari F. G., et Kruger H. G. (2001). The remobilization of metals from iron oxides and sediments by metal-EDTA complexes. *Water air and soil pollution*, 125(1-4), 243-57.
- Nriagu J. O. (1988). A silent epidemic of environmental metal poisoning. *Environmental pollution*, 50, 139-61.
- O'Day P. A., Carroll S. A., et Waychunas G. A. (1998). Rock-water interactions controlling zinc, cadmium, and lead concentrations in surface waters and sediments, US Tri-State Mining District. 1. Molecular identification using X-ray absorption spectroscopy. *Environmental science and technology*, 32(7), 943-55.
- Ollivier P., Radakovitch O., et Hamelin B., (2011). major and trace element partition and fluxes in the Rhone River. *Chemical Geology*, 285, 15-31.
- O'Reilly S. E., et Hochella M. F. (2003). Lead sorption efficiencies of natural and synthetic Mn and Fe-oxides. *Geochimica et cosmochimica acta*, 67(23), 4471-87.
- Osterle W., Griepentrog M., Gross T., et Urban I. (2001). Chemical and microstructural changes induced by friction and wear of brakes. 13th International Conference on Wear of Materials, VANCOUVER, Canada, APR 22-26, 2001, proceedings paper.
- Otero N., Soler A., et Canals À., (2008). Controls of  $\delta^{34}\text{S}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  in dissolved sulfate: Learning from a detailed survey in the Llobregat River (Spain). *Appl. Geochem.*, 23, 1166-1185.
- Owens P. N., (2005). Conceptual Models and Budgets for Sediment Management at the River Basin Scale. *J. Soils Sediments*, 5(4), 201 - 212.
- Owens P.N. et Walling D.E. (2003). Temporal changes in the metal and phosphorus content of suspended sediment transported by Yorkshire Rivers, UK over the last 100 years, as recorded by overbank floodplain deposits. *Hydrobiologia*, 494, 185–191.
- Pacyna J. M. (1986). Atmospheric trace elements from natural and anthropogenic sources J.O. Nriagu, C.I. Davidson (Eds.), *Toxic Metals in the Atmosphere*, Wiley and Sons (1986), pp. 33–52.

## Références

- Peacock C. L., et Moon E. M. (2012). Oxidative scavenging of thallium by birnessite: Explanation for thallium enrichment and stable isotope fractionation in marine ferromanganese precipitates. *Geochimica et cosmochimica acta*, 84, 297-313.
- Pearson, K., « On Lines and Planes of Closest Fit to Systems of Points in Space », dans *Philosophical Magazine*, vol. 2, no 6, 1901, p. 559–572
- Pédro G. et al. (2007). Cycles biogéochimiques et écosystèmes continentaux. Rapport de l'académie des sciences sur la science et la technologie N° 27.
- Pinckney J. L., Paerl H. W., Harrington M. B., Howe K. E. (1998). Annual cycles of phytoplankton community-structure and bloom dynamics in the Neuse River Estuary, North Carolina. *Marine biology*, 131(2), 371-81.
- Pisapia C., Chaussidon M., Mustin C., et Humbert B., (2007). O and S isotopic composition of dissolved and attached oxidation products of pyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans*: Comparison with abiotic oxidations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71, 2474-2490.
- Pokrovsky O. S., Pokrovski G. S., Gelabert A., Schott J., et Boudou A. (2005). Speciation of Zn associated with diatoms using X-ray absorption spectroscopy. *Environmental science and technology*, 39(12), 4490-98.
- Poleto C., Bortoluzzi E. C., Charlesworth S. M., et Merten G. H., (2009). Urban sediment particle size and pollutants in Southern. *J. Soils Sediments*, (9), 317-327.
- Priadi C. (2010). Caractérisation des phases porteuses : métaux particuliers en Seine. Thèse soutenue le 8 décembre 2010. Université paris sud.
- Priadi C., Bourgeault A., Ayrault S., Gourlay-francé C., et Bonté P. (2011a). Spatio-temporal variability of solid, total dissolved and labile metal: passive vs. discrete sampling evaluation in river metal monitoring. *Journal of Environmental Monitoring*, 13, 1470-1479.
- Priadi C., Ayrault S., Pacini S., et Bonte P. (2011b) Urbanization impact on metals mobility in riverine suspended sediment: Role of metal oxides. *International journal of environmental science and technology*, 8(1), 1-18.
- Priadi C., Le Pape P., Morin. G., Ayrault S., Maillot F., Juillot F., Hochreutener R., Llorens I., Testemale D., Proux O., et Brown G. E. (2012). XAFS evidence for amorphous zinc sulfide as a major zinc species in suspended matter from the Seine River downstream of Paris, Ile-de-France, France, *Environmental Science & Technology*, 46(7), 3712-20.
- Ravel B., et Newville M. (2005). ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of synchrotron radiation*, 12, 537-41.
- Richard F. C., et Bourg A. C. M. (1991). Aqueous geochemistry of chromium – a review. *Water Research*, 25(7), 807-16.
- Rehr J. J., et Albers R. C. (2000). Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. *Reviews of modern physics*, 72(3), 621-54.
- Ressler T., Wong J., Roos J., et Smith I. L. (2000). : Quantitative speciation of Mn-bearing particulates emitted from autos burning (methylcyclopentadienyl)manganese tricarbonyl-added gasolines using XANES spectroscopy. *Environmental science and technology*, 34(6), 950-58.



## Références

- Roberts D. R., Scheinost A. C., et Sparks D. L. (2002). Zinc speciation in a smelter-contaminated soil profile using bulk and microspectroscopic techniques. *Environmental science and technology*, 36(8), 1742-50.
- Robert-Sainte P., Gromaire M. C., De Gouvello B., Saad M., et Chebbo G. (2009). Annual Metallic Flows in Roof Runoff from Different Materials: Test-Bed Scale in Paris Conurbation. *Environmental Science & Technology*, 43(15), 5612-18.
- Ross D. S., Hales H. C., Shea-McCarthy G. C., et Lanzirotti A. (2001). Sensitivity of soil manganese oxides: Drying and storage cause reduction. *Soil science society of America journal*, 65(3), 736-43.
- Rozanski K., Araguas-Araguas L., et Giofiantini R. (1993). Isotopic patterns in modern global precipitation *Geophysical Monograph*, 78: 1–36.
- Rule K. L., Comber S. D. W., Ross D., Thornton A., Makropoulos C. K., et Rautiu R. (2006). Diffuse sources of heavy metals entering an urban wastewater catchment. *Chemosphere*, 63(1), 64-72.
- Rybicka E. H., Adamiec E., et Aleksander-Kwaterczak U. (2005). Distribution of trace metals in the Odra River system: Water-suspended matter-sediments. *Limnologia*, 35(3), 185-198.
- Sabin, L. D., Lim, J. H., Stolzenbach, K. D., et Schiff, K. C., (2005). Contribution of trace metals from atmospheric deposition to stormwater runoff in a small impervious urban catchment. *Water Res.*, 39(16), 3929-37.
- SAGE Orge-Yvette : « Schéma d'aménagement et de Gestion des Eaux » : <http://www.orge-yvette.fr>, 2012.
- Sajidu S.M.I., Masamba W.R.L., Henry E.M.T., et Kuyeli S.M., (2007). Water quality assessment in streams and wastewater treatment plants of Blantyre, Malawi. *Phys. Chem. Earth* 32, 1391–1398.
- Sarret G., Saumitou-Laprade P., Bert V., Proux O., Hazemann J. L., Traverse A., Marcus M. A. and Manceau A. (2002). Forms of zinc accumulated in the hyperaccumulator *Arabidopsis halleri*. *Plant Physiol.* 130, 1815–1826.
- Sauve S., McBride M. B., et Hendershot W. H. (1997). Speciation of lead in contaminated soils. *Environmental pollution*, 98(2), 149-55.
- Scheinost A. C., Kretzschmar R., Pfister S., et Roberts D. R. (2002). Combining selective sequential extractions, x-ray absorption spectroscopy, and principal component analysis for quantitative zinc speciation in soil. *Environmental science and technology*, 36(23), 5021-28.
- Schneider V. (2005). Apports de l'hydrodynamique et de la géochimie à la caractérisation des nappes de l'Oligocène et de l'Eocène, et à la reconnaissance de leurs relations actuelles et passées : origine de la dégradation de la nappe de l'Oligocène (sud ouest du bassin de Paris). PhD thesis, Paris-Sud University, France.
- Seal R. R., (2006). Sulfur Isotope Geochemistry of Sulfide Minerals. *Rev. Mineral.*, 61, 633 - 677.
- Sen I. S., et Peucker-Ehrenbrink B. (2012). Anthropogenic Disturbance of Element Cycles at the Earth's Surface. *Environmental science & technology*, 46(16), 8601-09.
- Shafer M. M., Overdier J. T., Hurley J. P., Armstrong D., et Webb D. (1997). The influence of dissolved organic carbon, suspended particulates, and hydrology on the concentration, partitioning and

## Références

- variability of trace metals in two contrasting Wisconsin watersheds (USA). *Chemical geology*, 136(1-2), 71-97.
- Sodre F. F., dos Anjos V. E., Prestes E. C., et Grassi M. T. (2005). Identification of copper sources in urban surface waters using the principal component analysis based on aquatic parameters. *Journal of environmental monitoring*, 7(6), 581-85.
- Sparks D. L. (1998). *Soil physical chemistry*. Second Edition. CRC press, 432 p.
- Sternbeck J., Sjodin A., et Andréasson K., (2002). Metal Emission from road traffic and the influence of resuspension – Results from two tunnel studies. *Atmos. Environ.*, 36, 4735-4744.
- Stone M., et Marsalek J. (1996). Trace metal composition and speciation in street sediment: Sault Ste Marie, Canada. *Water air and soil pollution*, 87(1-4), 149-69.
- Stumm W., et Morgan J. J. (1996). *Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1022p.
- Szynkiewicz A., Witcher J. C., Modelska M., Borrok D. M., et Pratt L. M. (2011). Anthropogenic sulfate loads in the Rio Grande, New Mexico ( USA ). *Chemical Geology*, 283, 194-209.
- Taylor K. G., Hudson-Edwards K. A., Bennett A. J. , et Vishnyakov V . (2008). Early diagenetic vivianite [Fe-3(PO<sub>4</sub>)(2).8H(2)O] in a contaminated freshwater sediment and insights into zinc uptake: A mu-EXAFS, mu-XANES and Raman study. *Applied geochemistry*, 23(6), 1623-33.
- Taylor K. G., et Owens P. N. (2009). Sediments in urban river basins: a review of sediment – contaminant dynamics in an environmental system conditioned by human activities. (9) , 281-303.
- Taylor K. G., et Robertson D. J., (2009). Electron microbeam analysis of urban road-deposited sediment , Manchester , UK: Improved source discrimination and metal speciation assessment. *Applied Geochemistry*, 24(7), 1261-1269.
- Tessier L. (2003). Transport et caractérisation des matières en suspension dans le bassin versant de la Seine : identification de signatures naturelles et anthropiques. Thèse soutenue le 23 juin 2003, Ecole nationale des Ponts et chaussées.
- Tessier L., et Bonté P. (2002). Suspended sediment transfer in Seine River watershed, France: A strategy using fingerprinting from trace elements. *Science for Water Policy: The implications of the Water Framework Directive*, Norwich, 79-99.
- Thevenot D. R., Moilleron R., Lestel L., Gromaire M-C., Rocher V., Cambier P., Bonte P., Colin J-L., De Ponteves C., et Meybeck M. (2007). Critical budget of metal sources and pathways in the Seine River basin (1994-2003) for Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn. *Science of the total environment*, 375(1-3), 180-203.
- Toner B., Manceau A., Webb S. M., et Sposito G. (2006). Zinc sorption to biogenic hexagonal-birnessite particles within a hydrated bacterial biofilm. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 70(1), 27-43.
- Toscano G., Gambaro a, Moret I., Capodaglio G., Turetta C., et Cescon P. (2005). Trace metals in aerosol at Terra Nova Bay, Antarctica. *J. Environ. Monitor.*, 7(12), 1275-80.
- Trust B. A., et Fry B. (1992). Stable sulphur isotopes in plants: a review. *Plant, Cell Environ.* 15, 1105–1110.

## Références

- Turner A. (2011). Oral bioaccessibility of trace metals in household dust: a review. *Environmental geochemistry and health*, 33(4), 331-41.
- Turner A., et Sogo Y.S.K, (2011). Concentrations and bioaccessibilities of metals in exterior urban paints. *Chemosphere*, 86, 614-618.
- United Nation Report, World Urbanization prospects 2009 revised, VILLE, 2009.
- Vdovic N., Billon G., Gabelle C., et Potdevin J.-L. (2006). Remobilization of metals from slag and polluted sediments ( Case Study: The canal of the Deule River , northern France ). *Environ. Pollut.*, 141, 359-369.
- Véron A., Flament P., Bertho M.L., Alleman L., Flegat R., et Hamelin B. (1999). Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France. *Atmos. Environ.* 33, 3377–3388.
- Vialle C., Sablayrolles C., Lovera M., Jacob S., et Huau M. (2011). Monitoring Of Water Quality From Roof Runoff: Interpretation Using Multivariate Analysis. *Water Res.*, 45(12), 3765-3775.
- Viers J., Dupré B., et Gaillardet J. (2008). Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database. *Science of the Total Environment*, 407(2), 853-868.
- Voegelin A., Pfister S., Scheinost A. C., Marcus M. A., et Kretzschmar R. (2005). Changes in zinc speciation in field soil after contamination with zinc oxide. *Environmental science and technology*, 39(17), 6616-23. .
- Walker S. R., Jamieson H., et Rasmussen P. E., (2011). Application of synchrotron micro-probe methods to solid-phase speciation of metals and metalloids in house dust Application of synchrotron micro-probe methods to solid-phase speciation of metals and metalloids in house dust. *Environ. Sci. Technol.*, 45(19), 8233-40.
- Warren L. A., et Zimmerman A. P. (1994). The influence of temperature and NaCl on cadmium, copper and zinc partitioning among suspended particulate and dissolved phases in an urban river. *Water research*, 28(9), 1921-31.
- Waychunas G. A., Kim C. S., et Banfield J. F. (2005). Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments: unique properties and contaminant scavenging mechanisms. *Journal of nanoparticle research*, 7(4-5), 409-33.
- Weber F-A. (2009). Speciation and mobility of metal contaminants in floodplain soils: role of biogenic copper(0) and metal sulfide colloids. Thesis ETH Zurich, March 2009.
- Weyrauch P., Matzinger A., Pawlowsky-Reusing E., Plume S., von Seggern D., Heinzmann B., Schroeder K., et Rouault P. (2010). Contribution of combined sewer overflows to trace contaminant loads in urban streams. *Water research*, 44(15), 4451-62.
- Winterer, M. (1998). XAFS—a data analysis program for materials science. *Journal de Physique IV*, 7, C2-243–C2-244.
- Wong C. S. C., Li X., et Thornton I. (2006). Urban environmental geochemistry of trace metals. *Environmental pollution* 142(1), 1-16.
- Yang Y., Li S., Bi X., et Wu P. (2010). Lead, Zn, and Cd in slags, stream sediments, and soils in an abandoned Zn smelting region, southwest of China, and Pb and S isotopes as source tracers. *J. Soils Sediments*, 10, 1527-1539.

## Références

Zhao H., Li X., Wang X. (2011). Heavy Metal Contents of Road-Deposited Sediment along the Urban-Rural Gradient around Beijing and its Potential Contribution to Runoff Pollution. *Environmental science and technology*, 45(17), 7120-27.

## Annexe

# X-ray Absorption Fine Structure Evidence for Amorphous Zinc Sulfide as a Major Zinc Species in Suspended Matter from the Seine River Downstream of Paris, Ile-de-France, France

Cindy Priadi,<sup>†</sup> Pierre Le Pape,<sup>†,‡</sup> Guillaume Morin,<sup>\*,§</sup> Sophie Ayraut,<sup>†</sup> Fabien Maillot,<sup>§</sup> Farid Juillot,<sup>§</sup> Rebecca Hochreutener,<sup>§</sup> Isabelle Llorens,<sup>⊥</sup> Denis Testemale,<sup>¶</sup> Olivier Proux,<sup>||</sup> and Gordon E. Brown, Jr.<sup>#,▽</sup>

<sup>†</sup>Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE/IPSL), UMR 1572 (CEA/CNRS/UVSQ), Domaine du CNRS, Avenue de la Terrasse, bat 12, 91198 Gif-sur-Yvette, France

<sup>‡</sup>UMR IDES 8148, CNRS, Université Paris-Sud, bât. 504, 91405 Orsay, France

<sup>§</sup>Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC), UMR 7590, CNRS, UPMC—Université Paris 7-IPGP, case 115, 4 Place Jussieu, 75252 Paris, Cedex 05, France

<sup>⊥</sup>CEA INAC/SP2M/NRS, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9, France

<sup>¶</sup>Institut Néel MCMF, CNRS, 38042, Grenoble France

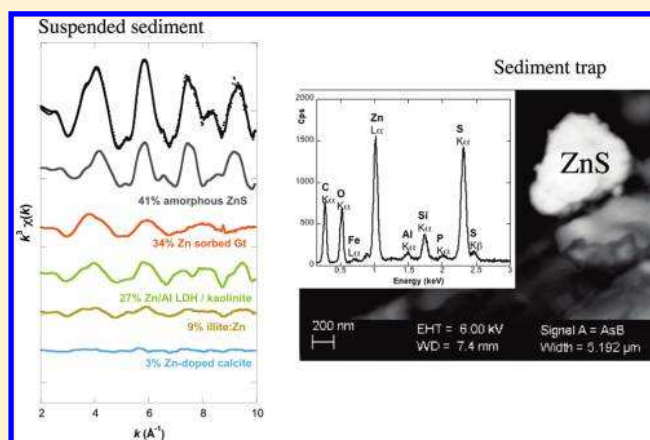
<sup>||</sup>Observatoire des Sciences de l'Univers de Grenoble, BP 53, 38041 Grenoble, Cedex 9, France

<sup>#</sup>Surface & Aqueous Geochemistry Group, Department of Geological and Environmental Sciences, Stanford University, Stanford, California 94305-2115, United States

<sup>▽</sup>Stanford Synchrotron Radiation Lightsource, SLAC National Accelerator Laboratory, 2575 Sand Hill Road, MS 69, Menlo Park, California 94025, United States

## S Supporting Information

**ABSTRACT:** Zinc is one of the most widespread trace metals (TMs) in Earth surface environments and is the most concentrated TM in the downstream section of the Seine River (France) due to significant anthropogenic input from the Paris conurbation. In order to better identify the sources and cycling processes of Zn in this River basin, we investigated seasonal and spatial variations of Zn speciation in suspended particulate matter (SPM) in the oxic water column of the Seine River from upstream to downstream of Paris using synchrotron-based extend X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy at the Zn K-edge. First-neighbor contributions to the EXAFS were analyzed in SPM samples, dried and stored under a dry nitrogen atmosphere or under an ambient oxygenated atmosphere. We found a sulfur first coordination environment around Zn (in the form of amorphous zinc sulfide) in the raw SPM samples stored under dry nitrogen vs an oxygen first coordination environment around Zn in the samples stored in an oxygenated atmosphere. These findings are supported by scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectrometry observations. Linear combination fitting of the EXAFS data for SPM samples, using a large set of EXAFS spectra of Zn model compounds, indicates dramatic changes in the Zn speciation from upstream to downstream of Paris, with amorphous ZnS particles becoming dominant downstream. In contrast, Zn species associated with calcite (either adsorbed or incorporated in the structure) are dominant upstream. Other Zn species representing about half of the Zn pool in the SPM consist of Zn-sorbed on iron oxyhydroxides (ferrihydrite and goethite) and, to a lesser extent, Zn–Al layered double hydroxides, Zn incorporated in dioctahedral layers of clay minerals and Zn sorbed to amorphous silica. Our results highlight the importance of preserving the oxidation state in TM speciation studies when sampling suspended matter, even in an oxic water column.



## INTRODUCTION

Zinc is one of the most widespread trace metals (TMs) in Earth surface environments because of anthropogenic and natural inputs over millennia.<sup>1</sup> Among anthropogenic inputs to surface

Received: February 2, 2011

Revised: February 19, 2012

Accepted: February 24, 2012

Published: February 24, 2012



waters, urban runoff has been recognized as a major source of TMs.<sup>2</sup> In such aqueous media, speciation of TMs in the dissolved and particulate phases is a key parameter that directly influences the mobility and bioavailability of TMs. In particular, the mode of association of TMs with mineral or organic host phases (surface complexation, incorporation in mineral structures, association with natural organic matter) directly influences their solubility. However, the speciation of TMs in riverine suspended matter is difficult to determine accurately because suspended solids occur at very low concentrations in rivers (typically a few mg/L), and their speciation can be potentially sensitive to changes in redox conditions during sampling and analysis, as previously observed for dredged river sediments.<sup>3</sup> In addition, distinguishing between soluble TMs and TMs associated with particulate matter is difficult because mineral and organic colloidal materials often occur in natural waters and may bind or incorporate TMs. For instance, Rozan et al.<sup>4</sup> showed that Cu, Zn, Fe, and polysulphide complexes in the dissolved fraction ( $<0.2 \mu\text{m}$ ) of river water from an urbanized area might explain the increase of sulphide-associated metals. Kramer et al.<sup>5</sup> also noted a significant increase of chromate-reduced sulfides from pristine waters to urban-impacted waters. More generally, Cu(I) as well as chalcophile metal cations such as Hg(II), Pb(II), Zn(II), and Fe(II) are known to bind strongly to reduced inorganic and organic sulfide ( $\text{S}^{2-}$  or  $\text{S}_2^{2-}$ ) ligands,<sup>6</sup> which partly explains the ubiquity of metal sulphides in reducing environments. Accordingly, several studies have underlined the importance of sulfide phases as TM hosts in anoxic river and estuarine bottom sediments.<sup>7–9</sup> Although these sulfide phases are expected to be sensitive to oxidation, thermodynamic and laboratory kinetic studies have shown that this process may be relatively slow in oxic waters,<sup>9,10</sup> which suggests that Fe, Cu, and Zn sulfides may account for a significant fraction of the total metal load in oxic waters.

In order to better document the importance of such reactive TM-bearing phases in the particulate matter transported by urban rivers, the present study focused on determining Zn speciation in suspended particulate matter (SPM) from the Seine River using Zn K-edge extend X-ray absorption fine structure (EXAFS) analyses of carefully collected and preserved SPM samples upstream and downstream of Paris. Indeed, compared to other large urban rivers, the Seine River exhibits one of the highest Zn concentrations in sediments downstream from the Paris conurbation.<sup>11,12</sup> Although the average natural background concentration Zn in rocks of the Paris Basin is 60 mg/kg,<sup>13</sup> Zn concentrations can be as high as 1317 mg/kg in archived sediments from the Lower Seine.<sup>14</sup> As suggested by isotopic studies of Zn in Seine water,<sup>15,16</sup> a particular source of Zn contamination of this watershed is zinc roofing that prevails in the Paris conurbation.<sup>17</sup> However, detailed analysis of Zn speciation in SPM from the Seine River is required to better distinguish between natural and anthropogenic sources of this element in the Paris Basin and to identify the biogeochemical processes affecting Zn cycling in Seine River water.

The present mineralogical and spectroscopic study provides evidence for the occurrence of significant quantities of zinc sulfide in suspended matter from the Seine River downstream of the Paris conurbation that persist in the oxic water column of the river. Our results emphasize the importance of preserving redox conditions during sampling and drying of solid suspended matter for determining metal speciation in oxic rivers. Our results also provide new perspectives on the impact

of urban environments on metal speciation in such rivers, knowledge of which is essential for establishing reliable water monitoring methods.

## MATERIALS AND METHODS

**Sampling.** In order to take into account the influence of the highly urbanized area including the Paris conurbation on Zn speciation in Seine River SPM, three sampling sites were chosen: one at 109 km upstream from Paris in Marnay-sur-Seine, and two at 18 km and 33 km downstream from Paris in Bougival and Triel-sur-Seine, respectively. The first sampling site in Marnay-sur-Seine is located far upstream of Paris, where anthropogenic input is expected to be minimal. These two latter sites are located, respectively, upstream and downstream of the Waste Water Treatment Plant (WWTP) Seine-Aval at Achères, Oise, France (Figure S1, Supporting Information). Water samples were collected monthly from December 2008 to July 2009 to follow possible seasonal variations of Zn speciation, especially in relation to the hydrological regime. Water was collected using a PVC bucket at  $\sim 3$  m from the riverbank and 1 m beneath the water surface. Before sampling, all bottles and containers were soaked in 2N  $\text{HNO}_3$  for at least 3 days and were rinsed thoroughly three times with deionized water. In the field, all bottles, buckets, and containers were rinsed three times with river water before sampling. SPM was recovered by filtration of a 20 L volume of Seine River water through  $0.45 \mu\text{m}$  Millipore cellulose filters. This filtration was done at our laboratory in Paris, France within 1–2 days after the water sampling, except for the December 2008 water samples, which were stored at  $4^\circ\text{C}$  for 1 month in air before filtration in a glovebox. SPM samples were also collected in a sediment trap emptied on the same dates and at the same locations as the filtered SPM samples after 1 month of sediment trap deployment at 1 m depth.<sup>11</sup>

A specific protocol referred to as “anoxic” was used to recover the SPM and sediment trap samples. For SPM samples, filtration was performed under an ambient atmosphere until a water layer of at least 2 mm thickness was maintained above the filter to avoid exposing filtered SPM directly to air. Filtration of the remaining overlying water layer was achieved in the glovebox under an  $\text{N}_2$  atmosphere ( $<50 \text{ ppm O}_2$ ) to avoid direct exposure of SPM to atmospheric  $\text{O}_2$ . Afterward, the wet SPM paste was scraped from the filter and vacuum-dried inside the glovebox. Trap sediment samples were recovered by centrifugation to 6000 rpm within the glovebox and vacuum-dried in a glovebox using a similar “anoxic” procedure.

A different drying protocol, referred to as the “oxic” protocol below, was used to evaluate the effect of atmospheric  $\text{O}_2$  upon drying on Zn speciation in selected SPM and sediment trap samples. This second protocol was applied to the December 2008 sampling campaign, for which duplicates of the SPM samples, referred to as “oxic”, were recovered by filtration under an ambient atmosphere followed by air-drying. SPM samples were then recovered by scraping them from filters. A similar “oxic” protocol was used for some sediment trap samples and consisted of air-drying.

**Model Compounds.** Interpretation of the EXAFS data for the SPM and sediment trap samples was based on a set of Zn-containing model compound EXAFS spectra previously collected at the Zn K-edge, at temperature below 20 K by Juillot et al.<sup>18</sup> at the Stanford Synchrotron Radiation Light-source (SSRL), including franklinite ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ), zincite ( $\text{ZnO}$ ), smithsonite ( $\text{ZnCO}_3$ ), Zn/Al layered double hydroxide (Zn/



Al-LDH) ( $\text{Zn}_{3-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2\text{Cl}_x$ ), natural Illite/Zn containing 140 ppm wt Zn, and Zn-humate (Zn(II) sorbed to humic acid, 800 ppm Zn, see ref 18). Also included as model Zn K-edge EXAFS spectra were Zn(II) sorbed on goethite ( $1.1 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ) and Zn(II) sorbed on 2-line-ferrihydrite ( $3.3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ) recorded at a temperature below 20 K, by Juillot et al.<sup>19</sup> at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) BM30B/FAME beamline. In addition, several Zn-containing model compounds were used for the present study, including a Zn–Al LDH sample, referred to as “Zn–Al LDH/kaolinite”, which was prepared by sorbing dissolved Zn(II) on natural kgAl kaolinite at pH 7 with high Zn loading (1 wt % Zn), following the procedure reported by Nachtegaal and Sparks.<sup>20</sup> A sample of Zn(II) sorbed on birnessite (1 wt % Zn) was prepared by reacting an appropriate amount of dissolved Zn(II) with synthetic birnessite<sup>21</sup> for 24 h at pH 7. A sample of Zn(II)-doped calcite containing 1 mol % Zn was also prepared by precipitating calcite at room temperature following the protocol of Kim and O’Neil<sup>22</sup> with an initial Zn/Ca molar ratio of 0.01 in the starting solution. A sample of Zn(II) sorbed on calcite was prepared by reacting dissolved Zn(II) with synthetic calcite<sup>22</sup> for 24 h at pH  $\sim$  8, according to ref 23. An amorphous ZnS sample was prepared by neutralizing a Zn(II) salt solution with a basic  $\text{Na}_2\text{S}$  solution, following the procedure reported by ref 24. Finally, a natural sphalerite (ZnS) from Franklin, New Jersey, USA, was kindly provided by J.C. Boulliard from the French Mineral Collection of the Universite Pierre et Marie Curie, Jussieu, Paris, France.

#### Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS)

**Data Collection.** For EXAFS analyses, samples were prepared as pure pellets of 5–7 mm diameter in a glovebox. Following our usual sample preparation procedures,<sup>25–27</sup> samples were sealed in anoxic containers for shipping and transfer into a glovebox at SSRL in Stanford, CA, USA, or the ESRF in Grenoble, France. Samples were transferred from the glovebox to the beamline at SSRL in a liquid nitrogen bath and quickly introduced into a cryostat. Additional “oxic” samples were prepared under oxic conditions before being transferred to the cryostat for EXAFS analysis. All Zn K-edge EXAFS spectra used in the present study were recorded at a temperature below 20 K under a He atmosphere in order to minimize thermal dampening of the EXAFS signal and to preserve the oxidation state of the sample during the measurement. EXAFS spectra of “anoxic” and “oxic” samples, SPM, and sediment trap samples were recorded on the FAME-BM30B bending magnet beamline at ESRF in fluorescence detection mode using a CANBERRA high-throughput 30 element Ge array detector. Spectra for the Zn-sorbed goethite, the Zn-sorbed 2-Line-ferrihydrite, and the Zn-birnessite model compounds were collected earlier with a similar setup.<sup>19</sup> Zn K-edge EXAFS spectra of sphalerite ZnS were recorded in transmission detection mode at SSRL on wiggler beamline IV-1, and Zn K-edge EXAFS spectra for amorphous ZnS were collected in transmission detection mode at the SAMBA beamline at the SOLEIL synchrotron, Saclay, France. For all of these experiments, energy was calibrated with a metal Zn foil with the first inflection point set at 9659 eV.

**EXAFS Data Extraction and Analysis.** EXAFS  $\chi(k)$  functions were extracted using the XAFS program.<sup>28</sup> First-neighbor contribution to the EXAFS was analyzed by classical shell analysis of Fourier filtered data. For this purpose, Fast Fourier transforms of the  $k^3$ -weighted  $\chi(k)$  functions were calculated over the 2 to  $10.5 \text{ \AA}^{-1}$   $k$ -range. The first-neighbor contribution was obtained by reverse Fourier transformation over the  $R$ -range 0.6 to  $2.4 \text{ \AA}$ . This Fourier-filtered signal was

then fit using the plane-wave formalism and a nonlinear Levenberg–Marquardt minimization algorithm. Phase-shift and amplitude functions used in this fitting procedure were calculated using curved-wave theory as implemented in the ab initio FEFF8 code<sup>29</sup> and based on the zincite (ZnO) and sphalerite (ZnS) structures<sup>30</sup> for Zn–O and Zn–S pairs, respectively. The fit quality was estimated using the following reduced  $\chi^2$  expression:

$$\chi^2_{\text{FT}} = \frac{N_{\text{ind}}}{(N_{\text{ind}} - p) \cdot n} \sum_{i=1}^n (\|FT\|_{\text{exp}_i} - \|FT\|_{\text{calc}_i})^2$$

with  $N_{\text{ind}} = (2\Delta k \Delta R)/\pi =$  the number of independent parameters,  $p$  = the number of free fit parameters,  $n$  = the number of data points fitted, and  $\|FT\|_{\text{exp}}$  and  $\|FT\|_{\text{calc}}$  = the experimental and theoretical Fourier transform magnitudes, respectively, over the  $R$ -range 0 to  $11 \text{ \AA}$  of the Fourier transform.<sup>26</sup>

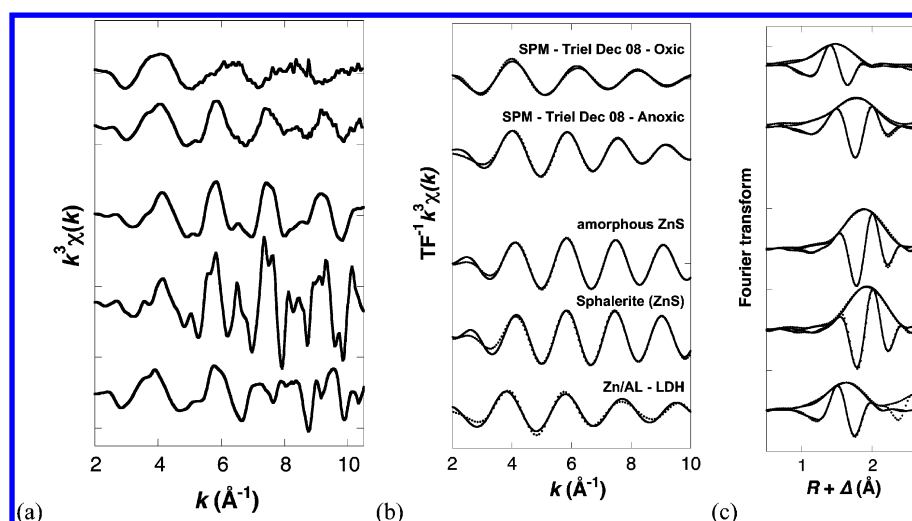
EXAFS spectra of 23 “anoxic” SPM and sediment trap samples were interpreted using principal component analysis (PCA), target transformation (TT) of model compound spectra, and linear combination fit (LCF) analysis. PCA and TT analyses were performed using the SixPack program.<sup>31</sup> EXAFS  $k^3$ -weighted  $\chi(k)$  functions were analyzed over the  $2$ – $10 \text{ \AA}^{-1}$   $k$  range. PCA was used to determine the optimum number of spectral components required to fit the experimental EXAFS spectra, and TT analysis helped to identify the most suitable model compounds to be employed as components for LCF analysis. The LCF analysis of  $k^3$ -weighted  $\chi(k)$  functions was carried out using a least-squares fit procedure based on a Levenberg–Marquardt minimization algorithm. The goodness of fit was evaluated by a classical  $R$ -factor of the following form:  $R_f = [\sum (k^3\chi(k)_{\text{exp}})^2 - (k^3\chi(k)_{\text{calc}})^2] / \sum (k^3\chi(k)_{\text{exp}})^2$ .

**Analysis of Water and SPM Samples.** The results of standard physicochemical measurements as well as multi-elemental analysis by ICP-MS of dissolved metals and of chemically digested SPM are reported in Table S1 (Supporting Information). Details about the analytical procedures used are reported in Priadi et al.<sup>17,32</sup> Briefly, SPM was digested using aqua regia, HF, and  $\text{HClO}_4$  and analyzed with ICP-QMS (X-Series, CCT II+ThermoElectron, France) in a  $0.5\text{N HNO}_3$  aqueous solution. Scanning electron microscopy (SEM) images were collected for “anoxic” sediment trap samples at  $6$ – $7 \text{ kV}$  using the backscattered electron imaging mode on a Zeiss ULTRA SEM-FEG microscope. Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDXS) data were collected at the same electron beam-voltage using a BRUKER AXS Si-drift detector.

## RESULTS AND DISCUSSION

**Water Composition and Mineralogy of the SPM Samples.** Results of water composition analyses and of chemical composition of the corresponding SPM samples are reported in Table S1 (Supporting Information) for selected sampling campaigns (i.e., December 2008, January 2009, and June 2009, which correspond to regular winter discharge and low water discharge, respectively). Bulk Zn concentrations in the SPM samples range from 140 to  $1402 \text{ mg/kg}$  (Table S1, Supporting Information). Dissolved oxygen concentrations were found to be higher in winter than in the summer season, but they indicate significant oxic conditions during both seasons, with all water samples containing at least  $6 \text{ mg/L}$  of  $\text{O}_2$ . pH values are slightly alkaline, which is consistent with buffering by the dominant carbonate rocks comprising the Paris





**Figure 1.** Zn–K edge EXAFS data of the suspended particulate matter (SPM) collected at Triel in December 2008. Comparison of “oxic” and “anoxic” drying procedures for the same samples indicate substantial oxidation of the Zn sulfide component. (a) Experimental unfiltered  $k^3\chi(k)$  spectra, (b) Fourier-filtered experimental (dotted lines) and fits (solid lines) in  $k$ -space, and (c) corresponding Fourier transforms within the 0.6–2.4 Å  $R$ -range. For comparison, experimental data of amorphous ZnS, crystalline ZnS, and Zn/Al-LDH are reported, as references for Zn–S and Zn–O first shell coordination.

**Table 1.** EXAFS Fit Results for the Fourier Filtered  $k^3\chi(k)$  First Coordination Shell of Selected “Oxic” and “Anoxic” Suspended Particulate Matter (SPM) and of Model Compounds Representative of Octahedral Zn–O (Zn/Al-LDH) and Tetrahedral Zn–S (Crystalline and Amorphous ZnS)<sup>a</sup>

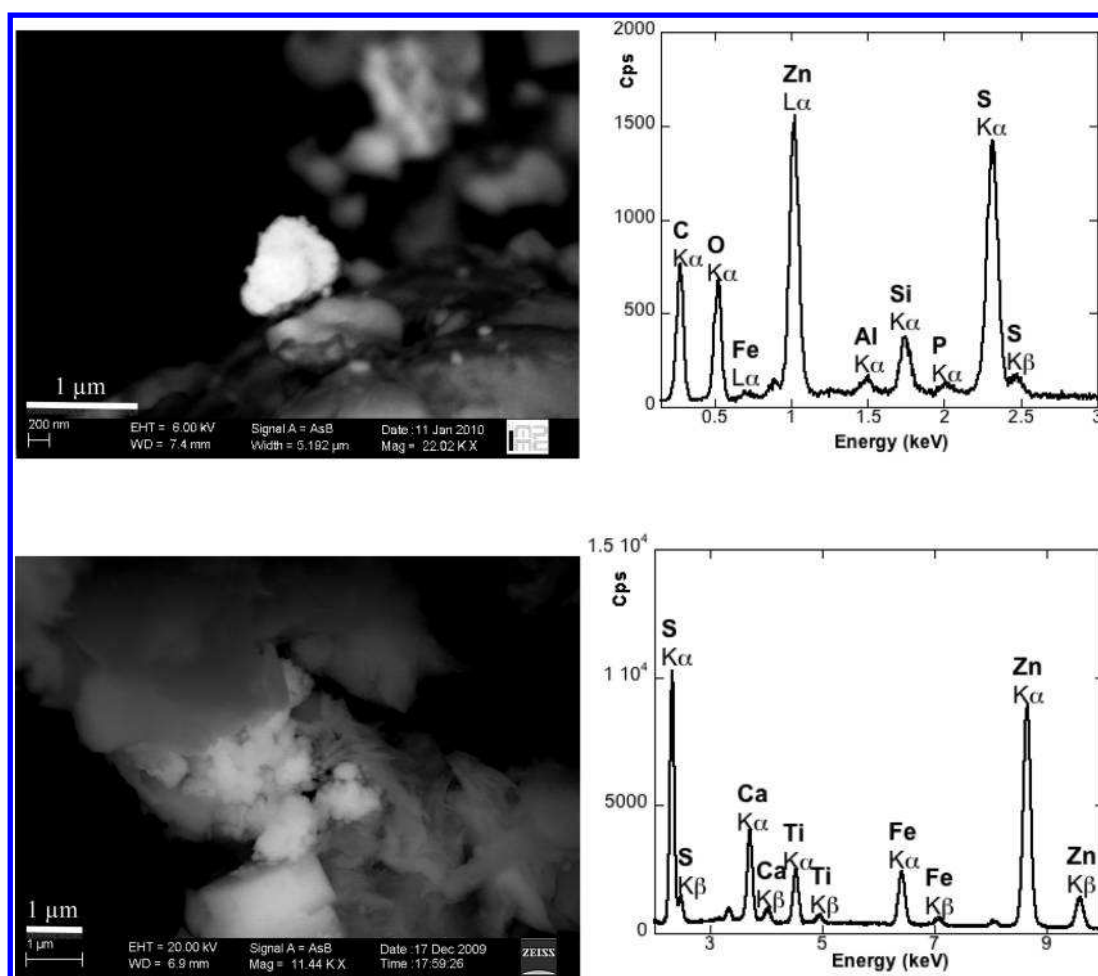
	Zn–O			Zn–S			$\Delta E_0$ (eV)	$\chi^2_{FT}$
	$R$ (Å)	$N$	$\sigma$ (Å)	$R$ (Å)	$N$	$\sigma$ (Å)		
SPM Triel Dec08 oxic	1.95	3.6	0.09				3.9	0.25
SPM Triel Dec08 anoxic	2.03	2.2	0.13	2.30	3.0	0.09	5.1	0.64
Amorphous ZnS				2.33	3.7	0.07	7.5	0.13
Sphalerite (ZnS)				2.35	3.8	0.07	10.5	0.01
Zn-LDH	2.07	4.2	0.07				6.5	0.30

<sup>a</sup>Standard deviations were estimated at  $\pm 0.03$  Å,  $\pm 20\%$ ,  $\pm 0.02$  Å, and  $\pm 3$  eV for inter-atomic distances  $R$  (Å), number of neighbors  $N$ , Debye-Waller parameter  $\sigma$  (Å), and energy shift  $\Delta E_0$ , respectively.  $\chi^2_{FT}$  is the goodness of fit (see text).

sedimentary basin,<sup>33</sup> as well as with the high concentration of Ca in the dissolved and solid fractions (Table S1, Supporting Information). Partitioning of Zn between the aqueous and particulate phases vary significantly from one sample to the other. However, the fraction of Zn associated with the SPM samples is larger than 20% of the total Zn and can even represent the whole stock of Zn (i.e., the December 2008 sampling campaign). Quantitative mineralogical analysis of the sediment trap samples performed using the Rietveld method (Figure S2, Supporting Information) indicates that the samples consist mainly of calcite and quartz, with minor amounts of feldspars and clay minerals. Although they were detected by SEM (data not shown), no iron (oxyhydr)oxide or iron sulfide mineral phases were detected by powder X-ray diffraction in such complex sediment samples, likely because their concentrations were too low and due to their poorly ordered character, particularly for ferrihydrite-type phases.

**Evidence for Oxygen Sensitive ZnS Mineral Phases in SPM Sediments Samples.** Raw experimental Zn K-edge  $k^3\chi(k)$ -EXAFS spectra for SPM and sediment trap samples collected in December 2008 are displayed in Figures 1a and S3 (Supporting Information), respectively. These spectra clearly indicate significant differences in Zn speciation between samples dried under oxic vs anoxic atmospheres. Accordingly, fast Fourier transformations of the data (Figures 1b and S3,

Supporting Information) show large differences in first-shell contributions. The first-neighbor peak of both “anoxic” samples is observed at a longer distance and has a higher intensity than that of the corresponding “oxic” samples. Comparison with Zn model compound EXAFS spectra indicates a strong similarity between the spectra of the “anoxic” samples and that of amorphous ZnS. Fourier-filtered first-neighbor contributions to the EXAFS were adjusted using either Zn–O or Zn–S single scattering paths or a combination of both, depending on the samples studied. Results of this fitting procedure for SPM and sediment trap samples are given in Tables 1 and S2 (Supporting Information) and plotted in Figures 1b,c and S3 (Supporting Information). Varying the  $\Delta E_0$  values by  $\pm 3$  eV yielded variations of  $\pm 0.05$  Å in the Zn–S and Zn–O distances. Because these variations in  $\Delta E_0$  values did not affect the fit quality (i.e., the  $\chi^2_{FT}$  value), the corresponding distance range was taken as an estimate of the standard deviation for the fitted Zn–S and Zn–O distances. Such a large standard deviation ( $\pm 0.05$  Å) is related to the short  $k$ -range (2–10.5 Å<sup>−1</sup>) of the data, which is a result of the low signal-to-noise ratio related to the dilute character of the natural samples studied. Although good quality data were recorded over a larger  $k$ -range for the model compounds, these data were fitted over the same  $k$ -range as the natural samples in order to yield consistent fitting results and error estimates. First-neighbor Fourier-filtered data for

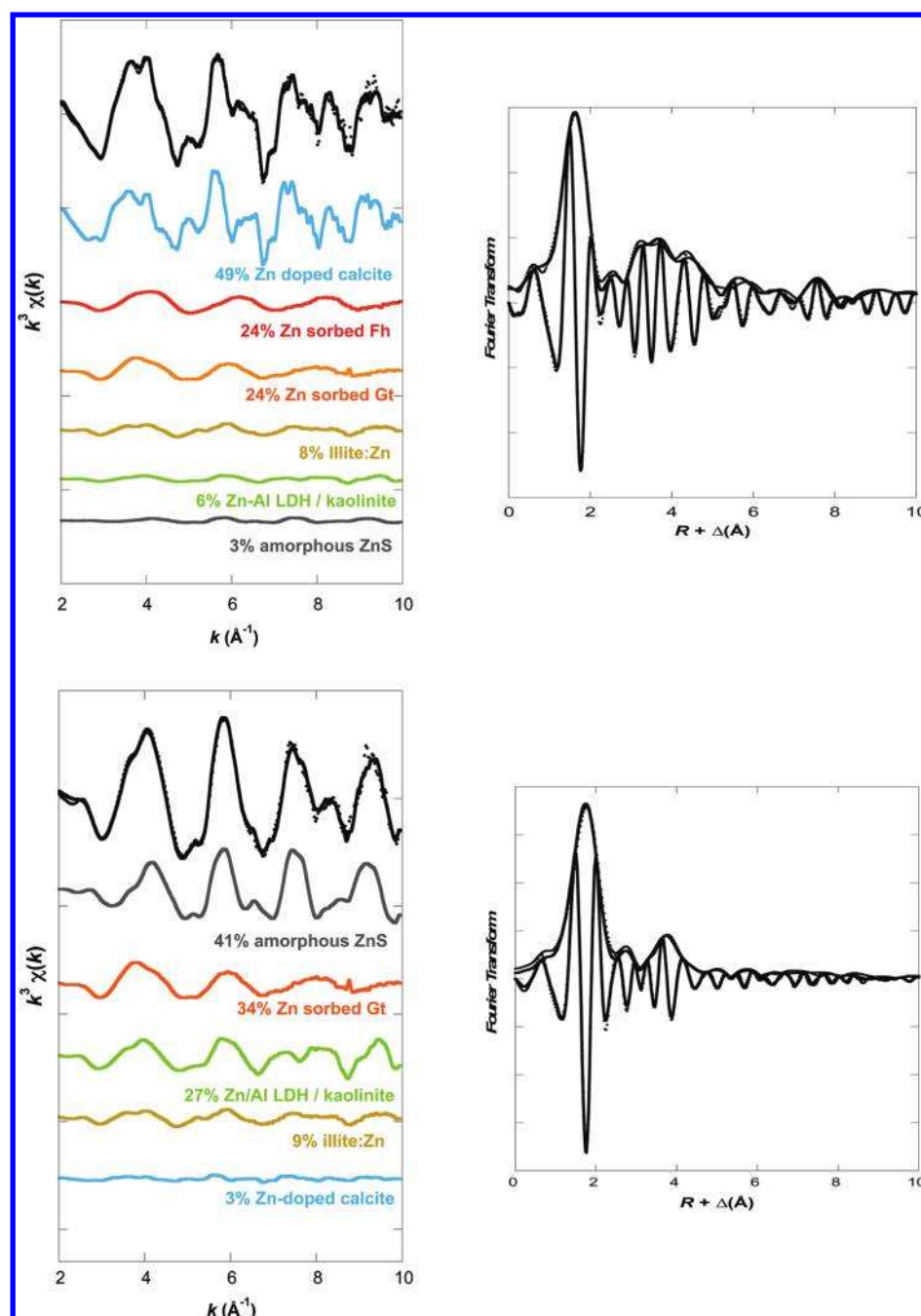


**Figure 2.** Backscattered electron SEM images of zinc sulfide particles in sediment trap samples collected at Triel-sur-Seine, downstream of Paris in December 2008 (top) and June 2009 (bottom). Energy Dispersive X-ray spectra of the bright ZnS particles are reported on the right. Data were recorded at electron energy of 6 and 20 keV for top and bottom plots, respectively.

amorphous ZnS and crystalline ZnS (sphalerite) were fit with a single Zn–S path, and data for Zn/Al-LDH were fit with a single Zn–O path. The Zn–S distance values obtained for amorphous ZnS and crystalline ZnS (sphalerite) are similar and equal to  $2.34 \pm 0.05$  Å, with observed coordination numbers  $N = 3.7$  and  $3.8$ , respectively (Table 1). These distance and  $N$  values are consistent with Zn(II) being four-coordinated by sulfur in sphalerite<sup>30</sup> as well as in our amorphous ZnS model compound. The Zn–O distance for Zn/Al-LDH, where Zn is six-coordinated by oxygen, is  $2.07 \pm 0.05$  Å, in agreement with ref 17. For the “oxic” SPM sample, the best fit was obtained using a single Zn–O path, whereas a combination of Zn–O and Zn–S paths was necessary for the “anoxic” sample. This result confirms the differences observed between the EXAFS spectra obtained after these distinct sample preparation procedures (Figure 1). Adding a Zn–S path in fitting the “oxic” SPM sample spectrum systematically increased the goodness of fit estimator (i.e.,  $\chi^2_{\text{FT}}$  value) and led to an unstable fit with unrealistic Zn–S distances and  $N$  values. These differences between the “oxic” and “anoxic” samples are less marked for the sediment trap samples, and EXAFS data could be fit with a combination of Zn–O and Zn–S paths (Figure S2, Table S2, Supporting Information). However the contribution from the Zn–S path significantly decreases in the “oxic” sample compared to the “anoxic” one. The Zn–S distances obtained for the “anoxic” samples ( $2.30$ – $2.36 \pm 0.05$  Å) are similar to

that observed for the ZnS model compounds ( $2.34 \pm 0.05$  Å), which indicates that a significant fraction of Zn(II) is tetrahedrally coordinated to sulfur in these samples (Table S2, Supporting Information). Altogether, our fit results on SPM and sediment trap samples show that this Zn–S path is absent or weaker in the corresponding “oxic” samples, which indicates significant oxidation of the sulfide Zn-host phase during air-drying.

The similarity between the EXAFS spectra of amorphous ZnS and the “anoxic” SPM and trap sediment samples suggests that the Zn–S pair correlations determined from EXAFS data fitting may be dominantly related to this component, although the presence of a minor amount of crystalline ZnS cannot be excluded. SEM observations of sediment trap samples collected during the same period (i.e., December 2008) and in June 2009 yielded further information on the nature of the Zn-bearing sulfide phase. Indeed, they revealed the presence of submicrometer ZnS solid phases (Figure 2a), often forming aggregates of  $\sim 100$ – $200$  nm in size (Figure 2b). Results of EDS analyses unambiguously indicate that these particles consist of ZnS (Figure 2c,d), which is in agreement with the dominant Zn–S bonding indicated by the Zn K-edge EXAFS analysis of the December 2008 sediment trap sample (Figure S3, Table S2, Supporting Information). In contrast, Zn was not detected in pyrite framboids ( $\text{FeS}_2$ ) that are relatively abundant

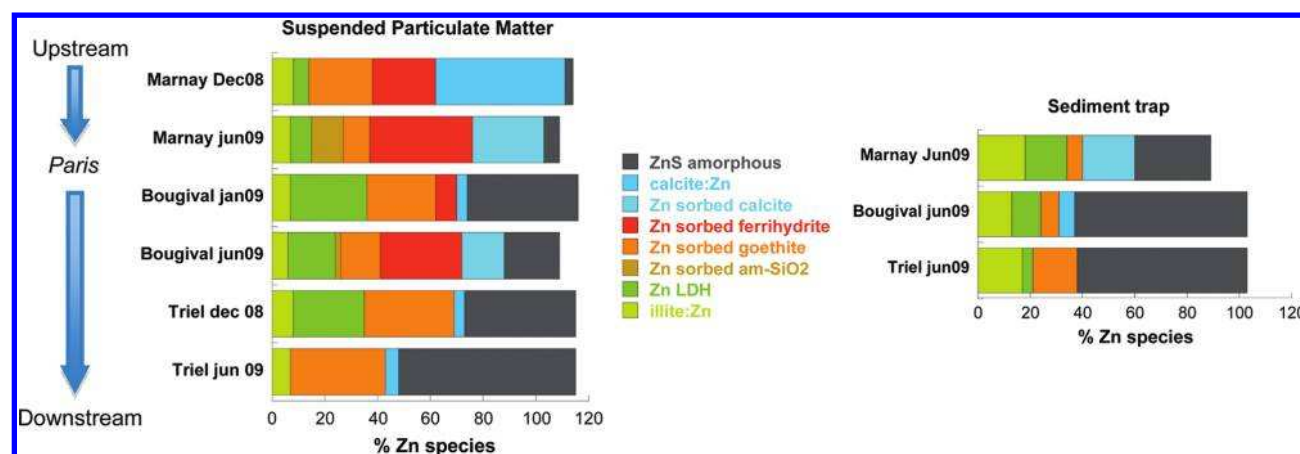


**Figure 3.** LCF of Zn K-edge EXAFS spectra of representative suspended particulate matter (SPM) samples collected in December 2008 at Marnay-sur-Seine (top) and Triel (bottom), respectively, upstream and downstream of Paris (see Figure S1, Supporting Information). Experimental data and fits are plotted as dotted and solid lines, respectively. Individual fitting components are also plotted as solid lines below each SPM spectrum. The magnitude of the spectrum for each component depends on the actual fraction of this component in the fit. Components below 5% are not significant (see text).

in the trap sediment samples (data not shown), indicating that Zn concentration in pyrite is below 1 wt %.

**Quantitative Zn Speciation in the SPM Samples.** Quantitative analysis of Zn speciation was then performed to determine the relative proportions of amorphous ZnS species with respect to other Zn-bearing species that are present in the complex natural samples studied (Table 1). For this purpose, PCA was performed on a set of EXAFS spectra from 10 “anoxic” SPM samples and 13 “anoxic” sediment trap samples. “Oxic” samples were not included in PCA. This procedure provided a set of independent spectral components, sorted by

relevance, and the number of spectral components required to reproduce the entire data set was determined using the empirical indicator (IND) function (e.g., ref 34). The IND value was minimal for 4 components (Table S3, Supporting Information), which means that at least 4 model compound spectra are necessary to reconstruct any of the experimental EXAFS spectra of the 23 “anoxic” natural samples studied. However, PCA indicates that only 67% of the total variance is explained by these first 4 components, which emphasizes the possible need for additional components to describe the system correctly. Consequently, TT checking of model



**Figure 4.** Results of Zn K-edge EXAFS LCF for six representative suspended particulate matter (SPM) and sediment trap samples collected upstream (Marnay) and downstream (Bougival and Triel) of Paris. Contrasting speciation is observed with significant Zn association with calcite (either sorbed or substituted for Ca in the calcite structure) upstream of Paris, whereas amorphous Zn sulfide is a major species downstream of Paris. Zn adsorbed onto iron-oxhydroxide phases (goethite and ferrihydrite), as well as Zn–Al double hydroxide minerals, are also significant components. Accuracy on the relative fraction of components is estimated to be  $\pm 10\%$ . Components below 5% are not significant. Corresponding fitted data and values are reported in Figure S4 and Tables S5 and S6, Supporting Information, respectively.

compound spectra was done using both the PCA solutions including the first 4 or 6 components (67% and 74% of total variance, respectively). Suitability of the model compound spectra was evaluated according to their SPOIL values, which are sorted as excellent (SPOIL < 1.5), good (1.5–3), acceptable (3–4.5), poor (4.5–6), or unacceptable (SPOIL > 6).<sup>35</sup> The SPOIL values obtained for 14 selected model compound spectra among our set of 40 model compound spectra are reported in Table S4 (Supporting Information). Using the 6 first PCA components, an excellent SPOIL value was obtained for Zn-doped calcite (1.1), Zn-sorbed amorphous SiO<sub>2</sub> (1.3); good values were obtained for Zn-sorbed ferrihydrite 3.3  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  (1.7), amorphous ZnS (1.7), and Illite/Zn (2.0). Acceptable values were obtained for Zn-sorbed goethite 1.1  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  (3.1), Zn-sorbed calcite (3.2), and Zn–Al LDH/kaolinite (3.2). Although similar SPOIL values were obtained for other Zn-sorbed ferrihydrite, Zn-sorbed goethite, and Zn–Al LDH model compound samples from our database, these 8 model compounds were found to give the best quality LCF fits for most of the 23 natural samples studied. A similar conclusion about the relevance of these 8 model compounds was drawn after performing systematic LCF analysis using the 14 components reported in Table S4 (Supporting Information). Finally, best fits for natural anoxic SPM and sediment trap samples were obtained by including 3 to 7 of these 8 components, assuming that contributions below 5% are not significant (Figures 3 and 4; Tables S5 and S6, Supporting Information). This result is consistent with the optimal IND values of 4 and 6 given by PCA. Including additional components in the LCF procedure did not improve the fit quality, but this does not exclude the possible occurrence of other Zn species in a minor amount in the studied samples, owing to the low sensitivity of the EXAFS technique to components <5%.

Zn–Al LCF results obtained for two representative SPM samples collected upstream (Marnay) and downstream (Triel) of Paris, in the winter season, are displayed in Figure 3. Zinc speciation in the upstream sample is dominated by Zn incorporated in the calcite structure, with a significant contribution arising from Zn sorbed on ferrihydrite and on goethite, and a smaller contribution from layered hydroxides

and clay minerals. In contrast, zinc speciation in the downstream sample is dominated by amorphous ZnS, with a significant contribution from Zn sorbed on goethite and layered minerals and a contribution from Zn associated with calcite that is not significant (below 5%). This contrasting speciation between upstream and downstream samples was confirmed by systematic analyses of SPM samples, as illustrated by the LCF results obtained for six representative SPM samples collected in the winter season (December 2008 or January 2009) and in the summer season (June 2009) (Figure 4). Detailed LCF results and corresponding fits for these samples are displayed in Supporting Information (Table S5 and Figure S4). Altogether, the LCF results indicate that the fraction of Zn species associated with calcite (either tetrahedrally coordinated Zn(II) adsorbed at the calcite surface or octahedrally coordinated Zn(II) incorporated in the calcite structure<sup>23,36</sup>) systematically decreases and almost vanishes from upstream to downstream of Paris. This observation is consistent with the significant decrease in the calcite content of the SPM samples downstream of the Seine River (Figure S2, Supporting Information), suggesting that the fraction of Zn associated with calcite, especially when incorporated in its structure, could be geogenic. In contrast, the fraction of Zn incorporated in submicrometer amorphous ZnS phases systematically increases downstream, and it reaches its highest value after the Seine-Aval WWTP. The relative fractions of the other Zn species, which represent about half of the Zn pool, remain more or less constant. These speciation changes are observed both during the winter and summer seasons and thus appear to be mainly related to the impact of the Paris conurbation on the composition of Seine River water. Interestingly, LCF analyses for trap samples collected in the summer season (June 09) indicate a significantly higher contribution from ZnS species than for the corresponding SPM samples (Figure 4, Table S6, Supporting Information). This result suggests that Zn speciation could have evolved within the a one-month period during which the sediment traps were deployed. Such evolution might suggest a possible early diagenetic origin for ZnS species in the Seine river as discussed below.

**Environmental Significance of ZnS Solid Phases in the Oxidic Water Column.** EXAFS and SEM results from the



present study highlight the occurrence of submicrometer amorphous ZnS in the SPM samples of the oxic Seine River water. As demonstrated by EXAFS analysis of "oxic" and "anoxic" samples, these submicrometer ZnS particles are rapidly oxidized upon filtration and drying in air. Although the dissolved oxygen level in the water column indicates relatively oxic conditions (Table S1, Supporting Information), oxygen diffusion is expected to be much slower in the water column, thus limiting the extent of oxidation of such particles in the Seine River. In addition, previous studies by Luther and Rickard<sup>9</sup> and Rozan et al.<sup>4</sup> showed the presence of nm-sized polynuclear Zn<sub>x</sub>S and Cu<sub>x</sub>S phases and aggregates of these phases in the dissolved fraction of the oxic column of the Thames River. The results of the present study suggest that such soluble polynuclear ZnS species could be in equilibrium with submicrometer-sized ZnS particles that we found in the particulate fraction of the Seine River water. Persistence of such ZnS solid phases could also be related to the high stability of dissolved ZnS clusters that are known to be resistant to oxidation (ref 4 and references herein).

Interestingly, ZnS is considered to be one of the most soluble metal sulfides. Indeed, Rozan et al.<sup>4</sup> stated that the formation of ZnS is less favorable than that of Cu, Ag, Cd, or Pb sulfides. Similarly, Luther and Rickard<sup>9</sup> and Weber et al.<sup>8</sup> reported that metal sulfide formation follows the "sulfide ladder", i.e., from the most insoluble to more soluble metal sulfides. The occurrence of ZnS particles in the Seine River, instead of sulfides such as Cu<sub>x</sub>S or Fe<sub>x</sub>S that could have incorporated Zn as an impurity, is consistent with the high concentration of Zn in this urban catchment. Although the origin of these particles is still undetermined, one may infer that they formed under anoxic conditions that prevail in bottom sediments. This first hypothesis is in agreement with the occurrence of FeS<sub>2</sub> in the SPM and sediment trap samples studied. In the same way, CuS and PbS have been regularly reported in bottom sediments in the downstream area of the Seine River catchment.<sup>37</sup> It is also in agreement with the fact that LCF analysis of EXAFS data from sediment trap samples yield a higher proportion of ZnS species with respect to those of the corresponding SPM samples collected at the same time (June 09) and the same sites (Figures 4 and S4, Table S6, Supporting Information). This conclusion could indicate that amorphous ZnS particles formed within the sediment traps during their one-month immersion, which could be due to rapid development of anoxic conditions within the few centimeter thick sediment deposit found in the traps. Such rapid evolution of Zn speciation beneath the water–sediment interface suggests that early diagenesis of Zn-rich Seine sediments, especially downstream of Paris, could lead to rapid formation of such ZnS particles. Subsequently, these newly formed particles could be redispersed within the water column upon remobilization of the top sediments that may be caused by continuous heavy boat traffic.<sup>38</sup> Another possible source of these ZnS particles could be the overflow of the Paris sewage network during storm events. Indeed, although ZnS particles have not been previously reported in the Seine catchment, ZnS particles were recently reported in the sewage network of Nancy, Moselle, France.<sup>39</sup> Furthermore, contribution from sewer overflow to trace contaminant contamination of the Spree River, Germany, was also recently evaluated.<sup>40</sup>

**Concluding Remarks.** To our knowledge, the present study reports the first occurrence of particulate ZnS in the suspended matter of an oxic river. The lack of previous evidence for such an occurrence is possibly due to the fact that these

reduced solid phases are unstable upon air drying and could have therefore been overlooked in previous studies of the oxic water columns of surface waters. In contrast, such a phase is common in reducing environments. For instance, biogenic nanocrystalline ZnS particles were identified by Labrenz et al.<sup>41</sup> in natural biofilms of sulfate reducing bacteria from groundwaters. Distinction between the amorphous and nanocrystalline character of ZnS particles that were observed by SEM and quantified by EXAFS spectroscopy in the present study would require further investigation using high-resolution transmission electron microscopy. Finally, our findings emphasize the importance of preserving the environmental conditions of solid samples using appropriate filtration and drying procedures under an inert atmosphere in order to reveal the actual speciation of trace metals in the suspended matter of surface waters, even when studying the oxic water column.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### ■ Supporting Information

Additional figures and tables as noted in the text. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank Adeline Bourgeault for sampling assistance and are indebted to the SSRL staff, especially John Bargar, Joe Rogers, and Samuel Webb, as well as FAME staff member J.-L. Hazemann, for their technical assistance during the EXAFS experiments. Georges Onanguema is gratefully acknowledged for his help in the sample handling under an inert atmosphere. We also thank Imene Esteve for her help in the acquisition of SEM data. The three anonymous reviewers are acknowledged for their comments which help improved the quality of the manuscript. This work was supported by the EC2CO/CYTRIX-CNRS/INSU Program, by SESAME IdF grant, by PIREN Seine program, by the FIRE CNRS-UPMC federation, and by NSF-EMSI Grant CHE-0431425 (Stanford Environmental Molecular Science Institute) and NSF Cooperative Agreement EF-0830093 (Center for Environmental Implications of Nanotechnology (CEINT)).

## ■ REFERENCES

- (1) Alloway, B. J. *Heavy Metals in Soils*; Alloway, B. J., Ed.; Blackie: Glasgow, 1990; Chapter 2.
- (2) Davis, A. P.; Shokouhian, M. Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources. *Chemosphere* **2001**, *44* (5), 997–1009.
- (3) Cauwenberg, P.; Maes, A. Influence of oxidation on sequential chemical extraction of dredged river sludge. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.* **1997**, *68*, 45–57.
- (4) Rozan, T. F.; Lassman, M. E.; Ridge, D. P.; Luther, G. W. III Evidence for iron, copper and zinc complexation as multinuclear sulphide clusters in oxic rivers. *Nature* **2000**, *406*, 879–882.
- (5) Kramer, J. R.; Bell, R. A.; Smith, D. S. Determination of sulfide ligands and association with natural organic matter. *Appl. Geochem.* **2007**, *22*, 1606–1611.
- (6) Sigg, L.; Stumm, W.; Behra, P. *Chimie des milieux aquatiques*; Paris: Dunod, 2006.
- (7) Lewis, B. L.; Glazer, B. T.; Montbriand, P. J.; Luther, G. W. III; Nuzzio, D. B.; Deering, T.; Ma, S.; Theberge, S. Short-term and

interannual variability of redox-sensitive chemical parameters in hypoxic/anoxic bottom waters of the Chesapeake Bay. *Mar. Chem.* **2007**, *105*, 296–308.

(8) Weber, F.-A.; Voegelin, A.; Kretzschmar, R. Multi-metal contaminant dynamics in temporarily flooded soil under sulfate limitation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2009**, *73*, 5513–5527.

(9) Luther, G. W. III; Rickard, D. T. Metal sulfide cluster complexes and their biogeochemical importance in the environment. *J. Nanopart. Res.* **2005**, *7*, 389–407.

(10) Sukola, K.; Wang, F.; Tessier, A. Metal-sulfide species in oxic waters. *Anal. Chim. Acta* **2005**, *528*, 183–195.

(11) Priadi, C.; Bourgeault, A.; Ayrault, S.; Gourlay-Francé, C.; Tusseau-Vuillemin, M.-H.; Bonté, P.; Mouchel, J.-M. Spatio-temporal variability of solid, total dissolved and labile metal: passive vs discrete sampling evaluation in river metal partitioning. *J. Environ. Monit.* **2011**, *13*, 1470–1479.

(12) Meybeck, M.; Lestel, L.; Bonté, P.; Moilleron, R.; Colin, J. L.; Rousselot, O.; Herve, D.; de Ponteves, C.; Grosbois, C.; Thevenot, D. R. Historical perspective of heavy metals contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine River basin (France) following a DPSIR approach (1950–2005). *Sci. Total Environ.* **2007**, *375*, 204–231.

(13) Thévenot, D. R.; Moilleron, R.; Lestel, L.; Gromaire, M. C.; Rocher, V.; Cambier, P.; Bonte, P.; Colin, J.-L.; de Ponteves, C.; Meybeck, M. Critical budget of metal sources and pathways in the Seine River basin (1994–2003) for Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn. *Sci. Total Environ.* **2007**, *375*, 204–231.

(14) Le Cloarec, M. F.; Bonte, P. H.; Lestel, L.; Lefèvre, I.; Ayrault, S. Sedimentary record of metal contamination in the Seine River during the last century. *Phys. Chem. Earth, Parts A/B/C*, in press.

(15) Chen, J.; Gaillardet, J.; Louvat, P. Zinc isotopes in the Seine river waters, France: A probe of anthropogenic contamination. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42* (17), 6494–6501.

(16) Chen, J.; Gaillardet, J.; Louvat, P.; Huon, S. Zn isotopes in the suspended load of the Seine River, France: Isotopic variations and source determination. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2009**, *73* (14), 4060–4076.

(17) Robert-Sainte, P.; Gromaire, M. C.; De Gouvello, B.; Saad, M.; Chebbo, G. Annual metallic flows in roof runoff from different materials: test-bed scale in Paris conurbation. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 5612–5618.

(18) Juillot, F.; Morin, G.; Ildefonse, P.; Trainor, T. P.; Benedetti, M.; Galois, L.; Calas, G.; Brown, G. E. Jr. Occurrence of Zn/Al hydroxalite in smelter-impacted soils from northern France: Evidence from EXAFS spectroscopy and chemical extractions. *Am. Mineral.* **2003**, *88*, 509–526.

(19) Juillot, F.; Marechal, C.; Ponthieu, M.; Cacy, S.; Morin, G.; Benedetti, M.; Hazemann, J. L.; Proux, O.; Guyot, F. Zn isotopic fractionation caused by sorption on goethite and 2-Lines ferrihydrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2008**, *72* (19), 4886–4900.

(20) Nachttegaal, M.; Sparks, D. L. Effect of iron oxide coatings on zinc sorption mechanisms at the clay-mineral/water interface. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *276*, 13–23.

(21) Lanson, B.; Drits, V. A.; Gaillot, A. C.; Silvester, E.; Plancon, A.; Manceau, A. Structure of heavy-metal sorbed birnessite: Part 1. Results from X-ray diffraction. *Am. Mineral.* **2002**, *87*, 1631–1645.

(22) Kim, S. T.; O'Neil, J. R. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1997**, *61*, 3461–3475.

(23) Elzinga, E. J.; Reeder, R. J. X-ray absorption spectroscopy study of Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> adsorption complexes at the calcite surface: Implications for site-specific metal incorporation preferences during calcite crystal growth. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2002**, *66*, 3943–3954.

(24) Helz, G. R.; Charnock, J. M.; Vaughan, D. J.; Garner, C. D. Multinuclearity of aqueous copper and zinc bisulfide complexes—an EXAFS investigation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1993**, *57*, 15–25.

(25) Wang, Y. H.; Morin, G.; Ona-Nguema, G.; Menguy, N.; Juillot, F.; Aubry, E.; Guyot, F.; Calas, G.; Brown, G. E. Jr. Arsenite sorption at the magnetite-water interface during aqueous precipitation of

magnetite: EXAFS evidence for a new arsenite surface complex. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2008**, *72*, 2573–2586.

(26) Morin, G.; Wang, Y. H.; Ona-Nguema, G.; Juillot, F.; Calas, G.; Menguy, N.; Aubry, E.; Bargar, J. R.; Brown, G. E. Jr. EXAFS and HRTEM evidence for As(III)-containing surface precipitates on nanocrystalline magnetite: Implications for As sequestration. *Langmuir* **2009**, *25*, 9119–9128.

(27) Wang, Y.; Morin, G.; Ona-Nguema, G.; Juillot, F.; Guyot, F.; Calas, G.; Brown, G. E. Jr. Evidence for different surface speciation of arsenite and arsenate on green rust: An EXAFS and XANES study. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *44*, 109–115.

(28) Winterer, M. XAFS—a data analysis program for materials science. *J. Phys. IV France* **1996**, *7*, C2-243–C2-244.

(29) Zabinsky, S. L.; Rehr, J. J.; Ankudinov, A.; Albers, R. C.; Eller, M. J. Multiple-scattering calculations of x-ray-absorption spectra. *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 2995.

(30) Wyckoff, R. W. G. *Crystal Structures*; New York: John Wiley & Sons, 1963.

(31) Webb, S. M. SIXpack: a graphical user interface for XAS analysis using IFEFFIT. *Phys. Scr.* **2005**, *T115*, 1011–1014.

(32) Priadi, C.; Pacini, S.; Ayrault, S.; Bonté, P. Urbanization impact of the Greater Paris Region on metal mobility in suspended sediments in the Seine River, France: Role of iron oxides. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2011**, *8* (1), 1–18.

(33) Meybeck, M.; Idlalkih, Z.; Fauchon, N.; Andreassian, V. Spatial and temporal variability of total suspended solids in the Seine basin. *Hydrobiologia* **1999**, *410*, 295–306.

(34) Jacquat, O.; Voegelin, A.; Juillot, F.; Kretzschmar, R. Changes in Zn speciation during soil formation from Zn-rich limestones. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2009**, *73*, 5554–5571.

(35) Malinowski, E. R. Theory of error for target factor-analysis with applications to mass-spectrometry and nuclear magnetic-resonance spectrometry. *Anal. Chim. Acta—Comput. Tech. Optimization* **1978**, *2* (4), 339–354.

(36) Reeder, R. J.; Lamble, G. M.; Northrup, P. A. XAFS study of the coordination and local relaxation around Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Ba<sup>2+</sup> trace elements in calcite. *Am. Mineral.* **1999**, *84*, 1049–1060.

(37) Billon, G.; Ouddane, B.; Bourghiet, A. Chemical speciation of sulfur compounds in surface sediments from three bays (Fresnaye, Seine and Authie) in northern France, and identification of some factors controlling their generation. *Talanta* **2001**, *53*, 971–981.

(38) Verney, R.; Deloffre, J.; Brun-Cottan, J. C.; Lafite, R. The effect of wave-induced turbulence on intertidal mudflats: Impact of boat traffic and wind. *Continental Shelf Res.* **2007**, *27*, 594–612.

(39) Houhou, J.; Lartiges, B. S.; Montarges-Pelletier, E.; Sieliechi, J.; Ghanbaja, J.; Kohler, A. Sources, nature, and fate of heavy metal-bearing particles in the sewer system. *Sci. Total Environ.* **2009**, *407*, 6052–6062.

(40) Weyrauch, P.; Matzinger, A.; Pawlowsky-Reusing, E.; Plume, S.; Von Seggern, D.; Heinzmann, B.; Schroeder, K.; Rouault, P. Contribution of combined sewer overflows to trace contaminant loads in urban streams. *Water Res.* **2010**, *44*, 4451–4462.

(41) Labrenz, M.; Druschel, G. K.; Thomsen-Ebert, T.; Gilbert, B.; Welch, S. A.; Kemner, K. M.; Logan, G. A.; Summons, R. E.; De Stasio, G.; Bond, P. L.; Lai, B.; Kelly, S. D.; Banfield, J. F. Formation of sphalerite (ZnS) deposits in natural biofilms of sulfate-reducing bacteria. *Science* **2000**, *290*, 1744–1747.

## **Supporting information**

### **XAFS Evidence for Amorphous Zinc Sulfide as a Major Zinc Species in Suspended Matter from the Seine River Downstream of Paris, Ile-de-France, France.**

Cindy Priadi<sup>1</sup>, Pierre Le Pape<sup>1,2</sup>, Guillaume Morin<sup>3\*</sup>, Sophie Ayrault<sup>1</sup>, Fabien Maillot<sup>3</sup>, Farid Juillot<sup>3</sup>, Rebecca Hochreutener<sup>3</sup>, Isabelle Llorens<sup>4</sup>, Denis Testemale<sup>5</sup>, Olivier Proux<sup>6</sup>, Gordon E. Brown Jr<sup>7,8</sup>.

<sup>1</sup>Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE/IPSL), UMR 1572 (CEA/CNRS/UVSQ),  
Domaine du CNRS, Avenue de la Terrasse, bat 12, 91198 Gif-sur-Yvette, France

<sup>2</sup> UMR IDES 8148, CNRS, université Paris-Sud, bât. 504, 91405 Orsay, France

<sup>3\*</sup>Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC), UMR 7590, CNRS,  
UPMC – Université Paris 7 - IPGP, case 115, 4 Place Jussieu, 75252 Paris, Cedex 05, France.

<sup>4</sup> CEA INAC/SP2M/NRS, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9, France.

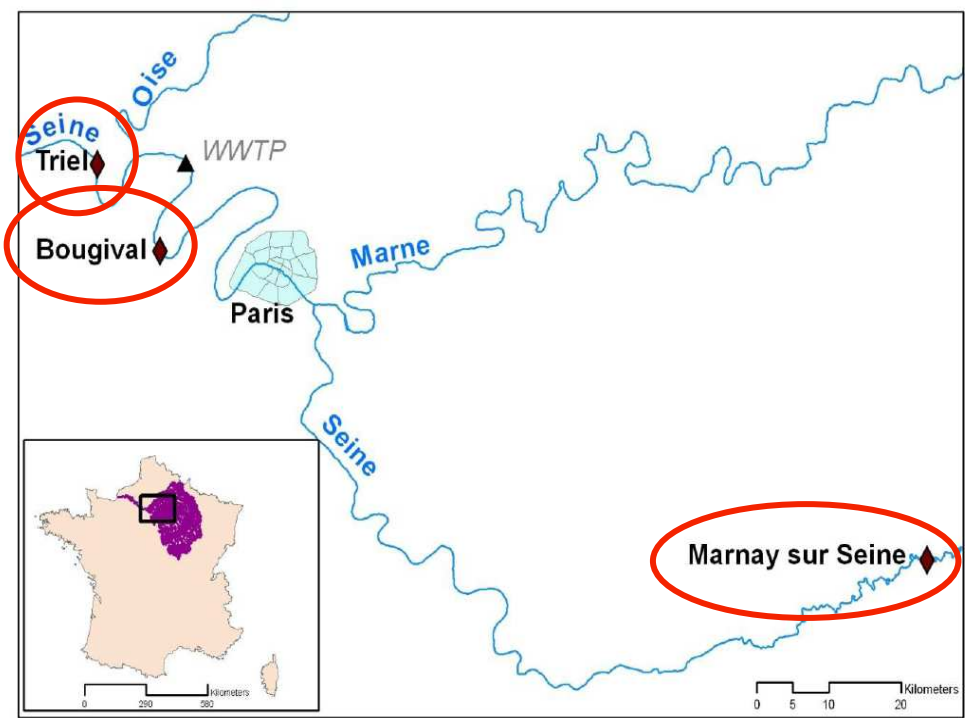
<sup>5</sup>Institut Néel MCMF, CNRS, 38042, Grenoble France.

<sup>6</sup>Observatoire des Sciences de l'Univers de Grenoble, LGIT, BP 53, 38041 Grenoble, Cedex 9,  
France.

<sup>7</sup>Surface & Aqueous Geochemistry Group, Department of Geological and Environmental Sciences,  
Stanford University, Stanford, CA, 94305-2115, USA.

<sup>8</sup>Stanford Synchrotron Radiation Lightsource, SLAC National Accelerator Laboratory, 2575 Sand  
Hill Road, MS 69, Menlo Park, CA, 94025, USA.

**Figure S1.** Sketch map of the water sampling sites: Marnay-sur-Seine, Bougival and Triel-sur-Seine. WWTP: waste water treatment plant Seine-Aval (Achères, Oise).

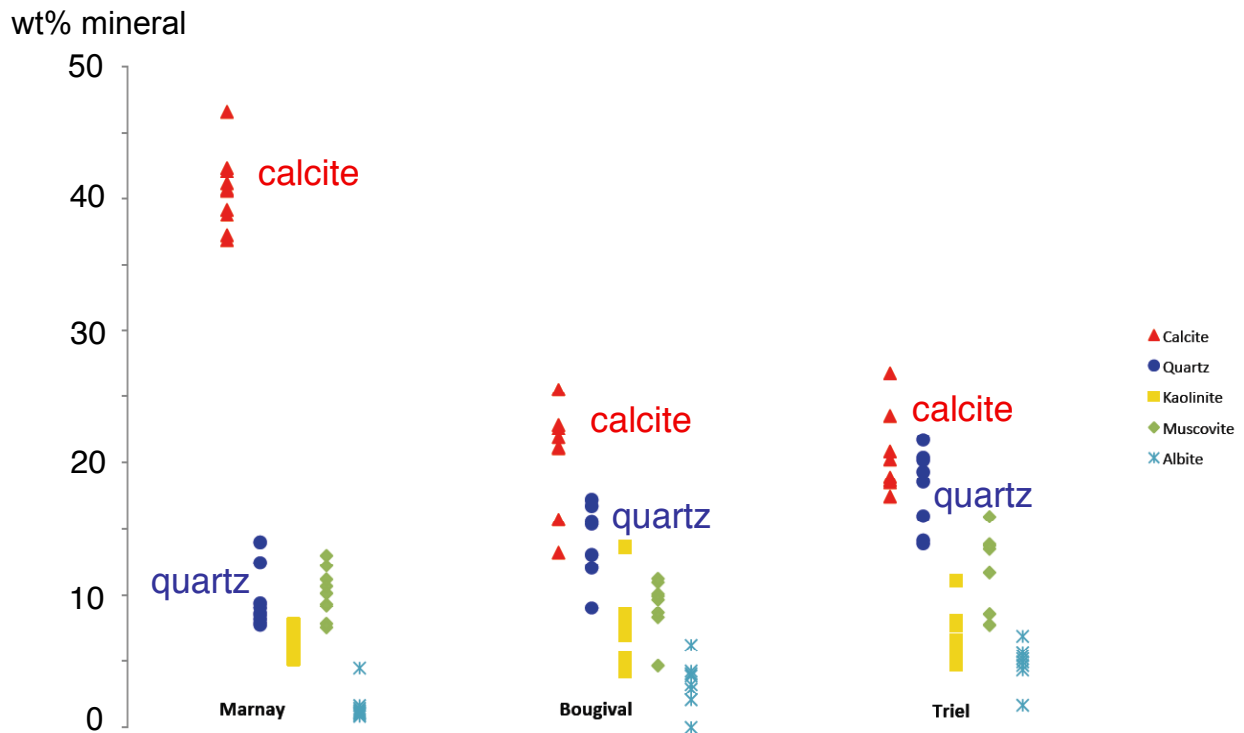




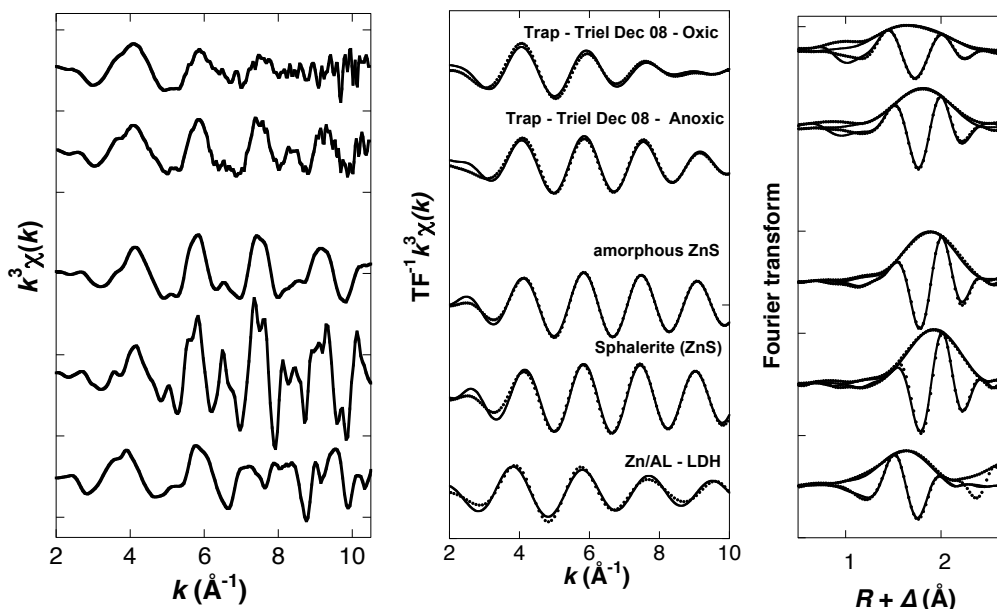
**Table S1.** Physico-chemical parameters measured in water samples for 6 representative sampling campaigns. See Material and Experimental Section for analytical procedures. LQ: limit of quantitative analysis.

	<b>Marnay</b>		<b>Bougival</b>		<b>Triel</b>	
<b>Date</b>	<b>16.12.08</b>	<b>09.06.09</b>	<b>19.01.09</b>	<b>09.06.09</b>	<b>16.12.08</b>	<b>09.06.09</b>
pH	8.30	8.18	7.76	7.20	8.01	7.55
Temperature (°C)	5.60	16.4	4.50	19.8	5.20	19.0
Conductivity (µS/cm)	495	490	557	606	513	668
Dissolved oxygen (mg/L)	nm	nm	12.8	6.28	12.5	5.99
Discharge (m <sup>3</sup> /s)	72.7	27.4	215	167	495	375
<b>SPM (&gt;0.45 µm)</b>						
[SPM] (mg/L)	33.4	7.01	21.2	16.8	14.1	11.9
Particulate Organic Carbon (mg/L)	1.90	0.450	3.92	1.61	0.930	1.16
Zn (mg/kg)	171	140	642	380	1402	302
Mg (%)	0.29	0.35	0.37	0.61	0.79	0.50
Ca (%)	16.3	17.0	11.6	12.0	19.4	9.1
K (%)	0.87	0.71	0.73	0.87	1.79	0.86
Fe (%)	2.21	1.84	1.43	2.70	5.17	2.73
Al (%)	4.13	3.23	2.69	4.06	8.47	3.80
<b>Dissolved (&lt;0.45 µm)</b>						
Dissolved Organic Carbon (mg/L)	1.94	2.16	2.77	4.34	4.14	5.45
Sodium (mg/L)	5.85	7.72	16.9	16.1	10.9	20.6
Ammonium (mg/L)	<LQ	<LQ	<LQ	2.92	0.522	4.28
Potassium (mg/L)	<LQ	2.09	3.36	4.61	<LQ	5.72
Magnesium (mg/L)	3.28	3.62	6.40	6.74	0.682	7.92
Calcium (mg/L)	105	89.2	100	95.5	98.6	101
Chloride (mg/L)	12.7	21.1	30.1	34.2	19.9	41.9
Nitrite (mg/L)	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Nitrate (mg/L)	24.8	16.1	26.1	24.4	28.5	33.7
Sulfate (mg/L)	17.6	16.8	36.1	44.6	28.0	51.5
Zn dissolved <0.45 µm (µg/L)	<LQ	2.61	15.1	9.76	3.90	7.88
Zn labile (DGT) (µg/L)	1.488	0.693	1.79	1.51	3.57	2.89

**Figure S2.** Mineralogical composition of the sediment trap samples derived from Rietveld analysis of powder XRD patterns. Powder XRD data were recorded on a Panalytical Xpert PRO MPD diffractometer equipped with a linear X'Celerator detector. Data were recorded in continuous mode with a 2-theta step of 0.017° and a total counting time of 4 hours per sample. Quantitative mineralogical analysis using the Rietveld method (Morin et al. *American Mineralogist* 2001, 86, 92-104) was performed using the XND code (Berar & Baldinozzi *International Union of Crystallography – Commission for Powder Diffraction, Newsletter* 1998, 20, 3-5).



**Figure S3.** Zn-K edge EXAFS data of the trap sediment samples collected at Triel in December 2008. Comparison of ‘oxic’ and ‘anoxic’ drying procedures for the same samples indicate substantial oxidation of the Zn sulfide component. (a) Experimental unfiltered  $k^3\chi(k)$  spectra, (b) Fourier-filtered experimental (dotted lines) and fits (solid lines) in  $k$ -space and (c) corresponding Fourier transforms within the 0.6-2.4 Å  $R$ -range. For comparison, experimental data of amorphous ZnS, crystalline ZnS and Zn/Al-LDH are reported, as references for Zn-S and Zn-O first shell coordination.



**Table S2.** EXAFS fit results for the Fourier filtered  $k^3\chi(k)$  first coordination shell of selected ‘oxic’ and ‘anoxic’ trap sediment samples and of model compounds representative of octahedral Zn-O (Zn/Al-LDH) and tetrahedral Zn-S (crystalline and amorphous ZnS). Standard deviations were estimated at  $\pm 0.03$  Å,  $\pm 20\%$ ,  $\pm 0.02$  Å and  $\pm 3$  eV for inter-atomic distances  $R$  (Å), number of neighbors  $N$ , Debye-Waller parameter  $\sigma$  (Å), and energy shift  $\Delta E_0$ , respectively.  $\chi^2_{FT}$  is the goodness of fit (see text).

	Zn-O			Zn-S			$\Delta E_0$ (eV)	$\chi^2_{FT}$
	$R$ (Å)	$N$	$\sigma$ (Å)	$R$ (Å)	$N$	$\sigma$ (Å)		
Trap Triel Dec08 oxic	2.01	2.4	0.08	2.36	1.1	0.06	9.7	1.65
Trap Triel Dec08 anoxic	2.08	1.7	0.05	2.35	1.9	0.07	10.3	1.35
Amorphous ZnS	-	-	-	2.33	3.7	0.07	7.5	0.13
Sphalerite (ZnS)	-	-	-	2.35	3.8	0.07	10.5	0.01
Zn-LDH	2.07	4.2	0.07	-	-	-	6.5	0.30

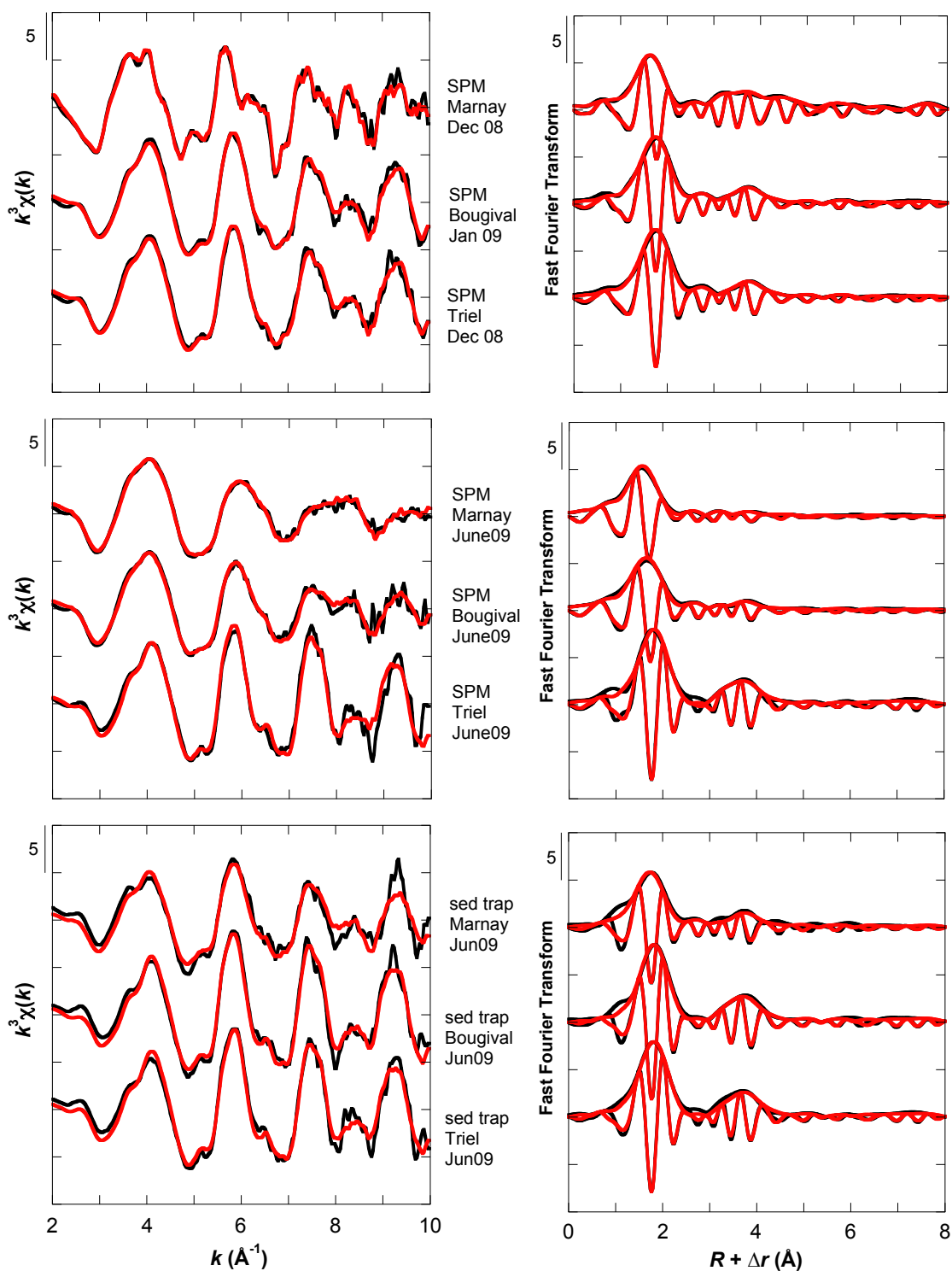
**Table S3.** Results of PCA performed on a set of Zn K-edge EXAFS spectra from 23 suspended particulate matter and sediment trap samples selected for their reliable signal to noise ratio up to a  $k$  value of  $10 \text{ \AA}^{-1}$ . The minimal IND value obtained from this PCA indicates that at least 4 principal components were necessary to describe the variability in the EXAFS data of this set of samples. However, since only 67.5% of the variance of the set of the 23 experimental EXAFS spectra was completed using only the first 4 components, Target Transform analysis (TT) of the set of model compounds spectra was also performed using the first 8 components obtained from the PCA (see Table S4).

Component	Eigenvalue	Variance	Cumulative variance	IND
1	177.213	0.447	0.447	0.02872
2	46.975	0.118	0.566	0.02237
3	24.542	0.062	0.628	0.02123
4	18.707	0.047	0.675	0.02100
5	13.987	0.035	0.711	0.02178
6	12.57	0.031	0.743	0.02280
7	12.033	0.030	0.773	0.02379
8	9.997	0.025	0.798	0.02550
9	9.624	0.024	0.823	0.02731
10	9.285	0.023	0.846	0.02913

**Table S4.** Results of the Target Transform analysis (TTA) for 14 selected model compounds. This TTA was performed on a set of Zn K-edge EXAFS from 40 model compounds assuming either the first 4 or 6 PCA components that were found to explain 67.5% and 74.3% of the total variance of the set of the 23 ‘anoxic’ EXAFS spectra of the natural samples studied. Species that were used for further LCF of the EXAFS spectra of the natural samples studied are in bold case (see Figure S3, Tables S5, S6 and text).

Model Compound	SPOIL	
	N = 4 (67.5 %)	N=6 (74.3 %)
<b>Zn – doped calcite (1 mol%)</b>	<b>1.24</b>	<b>1.11</b>
<b>Zn – sorbed Fh (3.3 <math>\mu\text{mol}/\text{m}^2</math>)</b>	<b>1.49</b>	<b>1.68</b>
<b>Zn – sorbed am-SiO<sub>2</sub> (1 <math>\mu\text{mol}/\text{m}^2</math>)</b>	<b>1.73</b>	<b>1.34</b>
<b>Amorphous ZnS</b>	<b>2.26</b>	<b>1.73</b>
<b>Natural illite:Zn (140 ppm Zn)</b>	<b>4.03</b>	<b>2.05</b>
<b>Zn – sorbed goethite (1.1 <math>\mu\text{mol}/\text{m}^2</math>)</b>	<b>2.78</b>	<b>3.07</b>
<b>Zn – sorbed calcite</b>	<b>3.06</b>	<b>3.15</b>
<b>Zn-Al – LDH / kaolinite</b>	<b>4.85</b>	<b>3.20</b>
Crystalline ZnS (sphalerite)	4.8	3.49
Zn - Humate	3.71	3.81
Zn – sorbed birnessite (1 wt% Zn)	5.25	4.95
ZnO	5.62	6.09
Franklinite, ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.45	9.56
Smithonite, ZnCO <sub>3</sub>	11.1	8.01

**Figure S4.** Zn K-edge EXAFS LCF results for six representative suspended particulate matter (SPM) samples and in three representative sediment trap samples collected upstream (Marnay) and downstream (Bougival and Triel) of Paris . Experimental and fitted data are plotted as dotted and solid lines, respectively. Components of the fits are given in Table S5 and S6 and are summarized in Fig. 4 for SPM and trap samples.



**Table S5.** Results of Zn K-edge EXAFS LCF for six representative suspended particle matter (SPM) samples collected upstream (Marnay) and downstream (Bougival and Triel) of Paris. Contrasting speciation is observed, with significant Zn association with calcite upstream of Paris, whereas amorphous Zn sulfide is dominant downstream of Paris. Zn adsorbed onto iron-oxyhydroxide phases as well as Zn double hydroxide phases are also significant components. Accuracy on relative proportions of components is estimated to be  $\pm 10\%$ . Components below 5% are not significant.

SPM Samples		Zn - sorbed Fh (%)	Zn - sorbed Gt (%)	Zn- sorbed amSiO <sub>2</sub> (%)	Zn- sorbed calcite (%)	Zn - doped calcite (%)	amorph. ZnS (%)	Zn/Al - LDH (%)	Illite: Zn (%)	Sum (%)	R-factor
Marnay	dec. 08	24	24	-	-	49	3	6	8	114	0.03
	Jun. 09	39	10	12	27	-	6	8	7	109	0.02
Bougival	jan. 09	8	26	-	-	4	42	29	7	115	0.02
	Jun. 09	31	15	2	16	-	21	18	6	109	0.04
Triel	dec. 08	-	34	-	-	4	42	27	8	115	0.02
	Jun. 09	-	36	-	-	5	67	-	7	115	0.07

**Table S6.** Results of Zn K-edge EXAFS LCF for three representative trap sediment samples collected upstream (Marnay) and downstream (Bougival and Triel) of Paris, in June 2009. The contribution from amorphous Zn sulfide is higher than that in corresponding SPM samples collected at the same period (Table S5). Accuracy on relative proportions of components is estimated to be  $\pm 10\%$ . Components below 5% are not significant.

Trap Sed. Samples		Zn - sorbed Fh (%)	Zn - sorbed Gt (%)	Zn- sorbed amSiO <sub>2</sub> (%)	Zn- sorbed calcite (%)	Zn - doped calcite (%)	amorph. ZnS (%)	Zn/Al - LDH (%)	Illite: Zn (%)	Sum (%)	R-factor
Marnay	Jun. 09	-	6	-	20	-	29	16	18	89	0.10
Bougival	Jun. 09	-	7	-	-	6	66	11	13	104	0.04
Triel	Jun. 09	-	17	-	-	-	65	4	17	103	0.04





## Résumé

Ce travail a pour but d'étudier la dynamique des éléments traces (ETs) dans la colonne d'eau d'une rivière anthropisée : l'Orge. La partie amont du bassin versant draine en majorité des terrains boisés et des terres agricoles, et vers l'aval, des zones urbanisées de plus en plus denses jusqu'à son exutoire dans la Seine, au sud de Paris. Quatre campagnes de prélèvements ont été effectuées le long de l'Orge suivant une année hydrologique (2010/2011). Le suivi spatio-temporel des concentrations dans la phase dissoute ( $< 0,45 \mu\text{m}$ ) et dans les matières en suspension (MES) a été associé à des outils de traçage isotopique ( $\delta^{34}\text{S}$  [ $\text{SO}_4^{2-}$ ],  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ) pour comprendre la dynamique de la partition des ETs ainsi que pour caractériser leurs sources en rivière sous pression urbaine. Une caractérisation fine de la spéciation solide du zinc, contaminant inorganique majeur en rivière dans ce bassin versant a été effectuée en couplant diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et à transmission associée à la microanalyse, et spectroscopie d'absorption des rayons X sous rayonnement synchrotron. Les résultats géochimiques caractérisent les rejets de ruissellement et les rejets liés à l'assainissement comme des sources majeures d'ETs en rivière. Les résultats des analyses isotopiques ont permis de créer un indicateur de la pression anthropique en rivière, traçant à la fois les compartiments dissous et particulaire, tout en tenant compte des paramètres physico-chimiques des eaux et de l'hydrodynamisme. L'analyse de la spéciation solide du zinc dans les MES a permis d'identifier les phases porteuses principales de cet élément comme étant les oxyhydroxydes de fer, la calcite, les phases argileuses, la silice amorphe et la matière organique phosphatée. La microscopie confirme l'existence de ces phases ainsi que l'existence de phases porteuses accessoires dans la colonne d'eau oxygénée, notamment des sulfures. L'ensemble de ces investigations a permis de mieux comprendre le fonctionnement des cycles biogéochimiques des ETs en rivière urbanisée, et offre de nouvelles perspectives de recherche encore largement sous exploitées grâce à l'analyse conjointe de la spéciation et de l'isotopie des métaux.

## Abstract

The aim of this work is to study the dynamics of trace elements (TE) in the water column of the Orge River. In the upstream part of the watershed, land uses consist mainly in forests and agricultural soils, whereas downstream, the population density reaches up to  $8,000 \text{ inh. km}^{-2}$ , in the suburbs of Paris Megacity. The sampling sites were chosen to describe a gradation in urbanization influence from up to downstream in this particularly contrasted catchment. Four sampling campaigns were performed at seven selected sites along the Orge River during an hydrological year (2010/2011). The spatio-temporal monitoring of the concentrations in the dissolved phase ( $< 0.45 \mu\text{m}$ ) and in suspended particulate matter (SPM) was associated to isotopic tools ( $\delta^{34}\text{S}$  [ $\text{SO}_4^{2-}$ ],  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ) to understand both the dynamics of TE partition and the sources of contamination. Speciation of zinc was investigated as it is the main inorganic contaminant in the Orge River catchment, using X-ray diffraction, scanning/transmission electron microscopy coupled to microanalysis, and synchrotron X-ray spectroscopy. Results of geochemical analyses showed that runoff and sewer releases are major sources of contamination in river. Results from isotopic measurements allow to build a hydro-geochemical indicator of anthropogenic pressure in river which considers both physico-chemistry and hydrodynamics, by tracing simultaneously dissolved and particulate compartments. The investigation of zinc speciation permits to identify iron oxyhydroxydes, calcite, clays, amorphous silica and organic matter as main bearing phases for this element. Microscopy results confirmed the existence of such phases in river and allowed the identification of secondary zinc bearing phases as sulfides, "surprisingly" present in the oxic water column. At last, this work permitted a better understanding of biogeochemical cycling of TE in urbanized rivers, and to explore new research schemes by coupling speciation and isotopic measurements for specific elements.